

Molekularer Zugang zu 2D Materialien:

Synthese und Charakterisierung neuer
Metallchalkogenid Single-Source Präkursoren
sowie deren anwendungsorientierte Zersetzung
zum Material

Inaugural-Dissertation
Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Diplom Chemikerin

Veronika Brune

aus Köln



Köln, 2020

Gutachter:

Prof. Dr. Dr. (*hc*) Sanjay Mathur

Prof. Dr. Mathias Wickleder

Vorsitz:

Prof. Dr. Paul H. M. van Loosdrecht

Beisitz:

Dr. Volker von der Gönna

Tag der mündlichen Prüfung:

22. Juni 2020



„Wie glücklich ich bin, etwas zu haben, dass einen Abschied so schwer macht.“

-Winnie the Pooh-

Alan Alexander Milne

für meine lieben Eltern

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. Sanjay Mathur für die Betreuung dieser Arbeit bedanken. Ich bin froh darüber Teil dieser Gruppe sein zu können und bedanke mich für die Förderung meiner wissenschaftlichen und persönlichen Entwicklung und Fähigkeiten. Ihr Vertrauen in mich, meine Arbeit und die wissenschaftlichen Freiheiten für die Entwicklung des erarbeiteten Themenbereiches haben mir stets viel bedeutet. Ich danke Ihnen für die Möglichkeiten meine Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen sowie in Fachzeitschriften präsentieren zu können. Die Herausforderungen unterschiedliche Konferenzen, Symposien, Summer Schools und Workshops mit organisieren zu dürfen war für mich eine große Ehre und gab mir die Möglichkeit, Ihrem gesetzten Vertrauen in mich gerecht zu werden. Die daraus erhaltenen Erfahrungen werden mich auf meinem weiteren Werdegang begleiten.

Ich Bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Wickleder für die Übernahme des Zweitgutachtens, bei Herrn Prof. Dr. Paul van Loosdrecht für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und bei Herrn Dr. Volker von der Gönna für die Übernahme der Schriftführung.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Corinna Hegemann für den stetigen wissenschaftlichen Austausch, zahlreichen Hilfestellungen, den fachlichen Rat bei Auswertungen von unterschiedlichen Analytiken sowie für den Beistand und die Unterstützung während der gesamten Doktorarbeit.

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe zahlreicher Kollegen und Mitarbeiter nicht durchführbar gewesen, daher gilt mein Dank in beliebiger Reihenfolge den Mitarbeitern/innen der Röntgenplattform Silke Kremer, Dr. Ingo Pantenburg und Daniel Moog für die röntgenographische Vermessung von einigen Einkristallen sowie pulverdiffraktometrischen Aufnahmen; Astrid Baum für die massenspektrometrischen Messungen; Daniela Naumann, Niels Schlörer, Philipp Hegemann, Ufuk Atamtürk für NMR Messungen; den REM-Operatoren Dr. Thomas Fischer, Dr. Isabell Gessner, Dr. Markus Schütz und Michael Willhelm; den TEM-Operatoren Dr. Thomas Fischer und Nurgül Tosun; für die thermogravimetrischen Messungen Dr. Markus Schütz, Michael Frank, Lasse Jürgensen; für weitere pulverdiffraktometrische Aufnahmen dem AK Ruschewitz, vor allem Markus Krüger und Marc Hetzert; David Graf, Michael Frank, Dr. Jennifer Leduc und Lasse Jürgensen für die Unterstützungen bei CVD Abscheidungen; David Graf, Dr. Alexander Möllmann und Michael Haiduk für diffraktometrische Aufnahmen von Substraten; Dirk Pullem für die CHNS-Messungen; für XPS Messungen und deren Auswertung Robert Frohnhoven, Tim Ludwig, Michael Wilhelm; für AFM Messungen Daniel Stadler; für die Einführung in die Mikrowellensynthese Fabian Hartl; Ufuk „Mercaptor“ Atamtürk für den wissenschaftlichen Austausch und die Unterstützung auf dem Gebiet der Thiolchemie. Des Weiteren Danke ich Dr. Corinna Hegemann, Dr. Isabel Gessner, Eva Krakor, Tim Ludwig und Michael Willhelm für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Kollegen und Freunden im Arbeitskreis Mathur und im Institut für Anorganische Chemie für die gute Arbeitsatmosphäre, großartige

Unterstützung und wissenschaftliche Diskussionen bedanken. Ins Besondere bedanke ich mich beim *Team-Boston 2018* für eine unvergessliche Zeit, nicht nur während der Konferenz in Boston; beim Kegelclub zum *goldnen Fässchen* fundamentale Erkenntnisse ins Rollen gebracht zu haben; bei *Moustache-Catering* dafür, dass nichts unmöglich war, sowie bei dem einzigartigen Catering-Team, das selbst nach den vielen Aftershow-Veranstaltung stets für ordnungsgemäße Entsorgt und eine tadellose Übergabe des Equipments gesorgt wurde; bei Gilbert's für ein offenes Ohr und die nötige Motivationsspritze, wenn mal wieder eine Spätschicht von Nöten war; für unvergessliche Momente mit Giselle, Lasse I., dem Sonnenkönig Ludwig und Willi (*wills's Wissen*); für die Fokussierung auf den einzig wahren *Le Plan* durch den *Thiolator* sowie für die *outstanding properties* von Anna und Eva.

Last but not least, möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir diesen Werdegang bis hier her bedingungslos ermöglicht haben und zu jedem Zeitpunkt hinter mir standen. Ohne Euch wäre das alles wahrscheinlich nicht möglich gewesen. Ich möchte mich bei meiner Schwester und der weiteren Familie bedanken die mir in unterschiedlichsten Situationen immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Bei meiner Tante und Patentante bedanke ich mich für sehr schöne und abwechslungsreiche Mittagspausen während dieser Zeit. Ich danke Andreas dafür, dass er immer da war wenn ich Unterstützung und / oder ein offenes Ohr brauchte und für viel mehr als ich hier angemessen formulieren kann. Ich danke meinen längsten Freundinnen und Freunden Gesa, Iria, Jonas und Gregor für ihr stetiges Interesse an der Entwicklung dieser Arbeit und für großartige Momente die wir zusammen hatten und hoffentlich noch haben werden. Zum Schluss bedanke mich bei den Mitgliedern unserer selektiv gewählten Selbsthilfegruppe ‚Betreutes Trinken‘ Isabel, Carina, Sabine, Sandra, Andy, Frank und Tim dafür, dass wir uns gefunden haben.

Kurzzusammenfassung

2D Materialien, wie die Übergangsmetalldichalkogenide (TMDCs) und Monochalkogenide, finden aufgrund ihrer schichtdickenabhängigen Eigenschaften bedeutende Anwendungen in verschiedensten Bereichen wie z.B. im Energieumwandlungs- und Energiespeichungssektor, als Schmierstoffe oder in Sensoren. Der molekulare Zugang zu diesen geschichteten 2D Materialien bietet eine unvergleichliche Kontrolle über die Bildung des gewünschten chalkogenidbasierten Materials.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertationsschrift wurde ein dianionisches tridentates XNX-Donor-Ligandensystem (mit X = S, Se) entwickelt, welches aufgrund seines Chelat-Effektes (luft)stabile monomere Komplexe mit unterschiedlichen Metallen ausbildet. Mit geeignete Vorstufen und durch Einsatz des Ligandensystems wurden neue Klasse von Single-Source-Präkursoren (SSP) der allgemeinen Formel $[M(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_x]$ ($M = \text{Ge, Sn, Pb, } x = 1$; $\text{Ti, Zr, Hf, Mo, W, Sn, } x = 2$) und $[(\text{MSEt})_2\text{NMe}]$ ($M = \text{Li, Na, K}$) entwickelt. Die isolierten Komplexverbindungen konnten mittels Kernspinresonanz (NMR), Röntgendiffraktometrie (XRD), röntgenographischen Messungen von Einkristallen und massenspektrometrischen Untersuchungen charakterisiert werden. Die SSP $[M(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ ($M = \text{Ti, Mo, W, Sn}$) und $[(\text{MSEt})_2\text{NMe}]$ ($M = \text{Li, Na, K}$) wurden erfolgreich auf die Zersetzung zu den entsprechenden MS_2 ($M = \text{W, Mo, Ti, Sn}$) und M_2S Materialien hin getestet und mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), XRD und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Untersuchungen identifiziert. Die Präkursoren $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ sowie $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ wurden zusätzlich als geeignete SSP für die CVD angewandt. Die erhaltenen WS_2 Schichten wurden mittels TEM Untersuchungen auf ihre Kristallinität hin untersucht, sowie durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) die Schichtlagendicke von ca. 45 nm bestimmt, was einer WS_2 Schichtlagenanzahl von 57 entspricht. Die thermische Zersetzung des Komplexes $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ unter atmosphärischen Bedingungen zu SnS_2 wurde mittels röntgenpulverdiffraktometrischen (XRPD) Messungen bestätigt. Anschließend wurde der SSP in ersten mikrowellenunterstützten Zersetzungsexperimenten erfolgreich als geeignete Vorstufe für die Bildung von SnS_2 -Partikel getestet.

Grundlegende Untersuchungen wurde auf dem Gebiet der zweiwertigen Metallkomplexe der allgemeinen Formel $[M^{II}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ ($M^{II} = \text{Ge, Sn, Pb}$) angestellt. Es konnten erfolgreich die Komplexe $[\text{Ge}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$, $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ und $[\text{Pb}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ synthetisiert und mittels NMR und massenspektroskopischen Untersuchungen analysiert werden. NMR spektroskopische Messungen zeigten eine hohe Reaktivität der Zinn(II)- und Blei(II)-Komplexe in Lösung. Erste thermische Zersetzungen der synthetisierten Präkursoren $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ und $[\text{Pb}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ unter atmosphärischen Bedingungen führten zu den erwarteten sulfidischen Materialien SnS und PbS , was mittels XRD Untersuchungen bestätigt wurde.

Die synthetisierten Komplexe der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Präkursor-Klassen $[M(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_x]$ ($M = \text{Ge, Sn, Pb, } x = 1$; $M = \text{Ti, Zr, Hf, Mo, W, Sn, } x = 2$) und $[(\text{MSEt})_2\text{NMe}]$ ($M = \text{Li, Na, K}$) vollständig charakterisiert und als geeignete SSP für

sulfidbasierte Materialien getestet werden. Somit konnte ein neuartiger Zugang zu 2D Materialien gezeigt werden.

Abstract

2D materials, like transition metal dichalcogenides (TMDCs), are subject of our every day life because of their layered depending properties. Those materials where applied in energy storage and conversion fields, as lubricant or as sensors. Molecular approach to these layered TDMCs provides an extraordinary control of the formation of the desired chalcogenid based material.

In the frame of this dissertation a dianionic tridentate XNX donor ligand system ($X = S, Se$) was developed that, based on its chelating effect, is able to form (air) stable monomeric complexes with different metals. Reactions of suitable metal precursors with the mentioned ligand system established a new single-source-precursor (SSP) class with the general formula $[M(XEtN(R)EtX)_x]$ ($X = S, Se, R = -alkyl, -phenyl, x = 1, 2$). Tetravalent metal complexes $[M^{IV}(SEtN(Me)EtS)_2]$ ($M^{IV} = W, Mo, Ti, Zr, Hf, Sn$) were successfully isolated upon reaction of the ligand $(HSEt)_2NMe$ with the metal precursors $[W(NMe_2)_6]$, $[M^{IV}(NEt_2)_4]$ ($M^{IV} = Mo, Ti, Zr, Hf$) and $[Sn(O^tBu)_4]$ as demonstrated through subsequent nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, powder X-ray diffraction (XRPD), single crystal analysis and mass spectroscopy measurements. The SSP $[W(SEtN(Me)EtS)_2]$, $[Mo(SEtN(Me)EtS)_2]$, $[Sn(SEtN(Me)EtS)_2]$ and $[Ti(SEtN(Me)EtS)_2]$ demonstrated the successful formation of desired MS_2 material ($M = W, Mo; Ti, Sn$) which were identified by scanning electron microscope (SEM), X-ray powder diffraction (XRPD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. The precursors $[W(SEtN(Me)EtS)_2]$ and $[Ti(SEtN(Me)EtS)_2]$ were additionally tested as suitable SSP for CVD applications. The resulting films of WS_2 were analyzed by TEM and AFM measurements to confirm the crystallinity and to determine the thickness as well as the surface behavior of the deposited films. Thermal decomposition of the complex $[Sn(SEtN(Me)EtS)_2]$ under ambient conditions resulted in crystalline SnS_2 phase which was confirmed by XRPD analysis. Additionally, decomposition of the molecular precursor in a microwave assisted solvothermal synthesis resulted in the formation of homogeneous SnS_2 particles.

First investigations of bivalent metal complexes with the general formula $[M^{II}(SEtN(Me)Et)]$ ($M^{II} = Ge, Sn, Pb$) lead to successful isolation of the complexes $[Ge(SEtN(Me)EtS)]$, $[Sn(SEtN(Me)EtS)]$ and $[Pb(SEtN(Me)EtS)]$ which were analyzed by NMR and mass spectroscopic measurements. NMR analyses displayed the spontaneous reactivity of the tin and lead complexes in solution. First thermal decomposition experiments of the Sn^{II} - and Pb^{II} - precursors under ambient conditions resulted in crystalline SnS and PbS as desired decomposition product, which was confirmed by XRPD measurements.

The application of synthesized complexes as suitable SSP for sulfur based materials was successfully demonstrated in this thesis. Introduction of the first members of the new SSP class $[M(SEtN(Me)EtS)_x]$ revealing a new synthetic approach to 2D materials.

Zeichen- und Abkürzungsverzeichnis

0D	null-dimensional
1D	ein-dimensional
2D	zwei-dimensional
3D	drei-dimensional
AlO _x	Aluminiumoxid
α	Alpha
Å	Angström
β	Beta
°	Grad (Winkeleinheit)
°C	Grad Celsius (Temperatureinheit)
CF	Kohlenstofffasern
DME	Dimethoxyethan
DSC	Dynamische Differenzkalometrie
EN	Elektronegativität
eV	Elektronenvolt
EZ	Elementarzelle
FTO	<i>engl. Fluorine doped Tin Oxide</i> , Fluor dotiertes Zinnoxid
γ	Gamma
HSAB - Prinzip	<i>(engl. Hard and Soft Acid and Base - Prinzip)</i> Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen
HMDS	Hexa-Methyldisilazan
MC	Monochalkogenide
g/ mg	Gramm / Milligramm
mL	Milliliter
mol / mmol	Millimol (ein tausentstel Mol) / Mol (SI-Einheit der Stoffmenge)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
nm	Nanometer
NMR	<i>engl. Nuclear Magnetic Resonance</i> , Kernspinresonanz
π	Pi
PDF	Powder Diffraction File
PSE	Periodensystem der Elemente
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
Si	Silizium
TGA	Thermogravimetrie / Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMDC	Übergangsmetalldichalkogenid
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
vdW	van der Waals

Inhaltsverzeichnis

1	Kenntnisstand	1
1.1	Die Zeit der 2D Materialien	1
1.1.1	Anorganische 2D Systeme	2
1.1.2	Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Monochalkogeniden MX	4
1.1.3	Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Übergangsmetall-dichalkogeniden MX ₂ (TMDCs) und deren Anwendungsbereiche . .	5
1.2	Methoden zur Herstellung von 2D Materialien und deren Herausforderungen	7
2	Molekülbasierte Materialsynthese	13
2.1	Funktionsweise und Prinzip der chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	14
2.2	Metall-Schwefel Bindung vs. Metall-Sauerstoff Bindung	15
2.2.1	Was macht den Unterschied?	15
2.3	Konzept eines Single-Source-Präkursors	18
2.4	Grundlagen der Ligandenkonfiguration	18
2.4.1	Einfluss der Zähigkeit eines Liganden auf die Komplexbildung . .	18
3	Motivation und Zielsetzung	23
4	Ergebnisse und Diskussion	27
4.1	Synthese und Charakterisierung des Ligandensystems	27
4.1.1	Tridentates Ligandensystem der allgemeinen Formel (HXEt) ₂ NR (I-a : X = S und R = methyl, II-a : X = Se und R = methyl, I-b : X = S und R = <i>tert</i> -butyl, I-c : X = S und R = phenyl) und deren dimeren Ringstrukturen	27
4.1.2	Synthese und Charakterisierung der Alkalimetallderivate des Liganden I-a (HSEt) ₂ NMe	33
4.2	Synthese und Charakterisierung von (Übergangs-) Metall- <i>bis</i> -dithiolat-Komplexen	36
4.2.1	Strukturvergleich der isotypen Präkursor-Klasse [M ^{IV} (SEtN(Me)EtS) ₂] (M = Ti, Zr, Hf, Mo, W) mittels pulverdiffraktometrische Methoden .	44
4.2.2	Thermische Zersetzungsuntersuchungen der Metallchalkogenid Single-Source Präkursoren [Sn(SEtN(Me)EtS) ₂] 11 , [Mo(SEtN(Me)EtS) ₂] 12 , [W(SEtN(Me)EtS) ₂] 13 , [Ti(SEtN(Me)EtS) ₂] 14 , [Sn(SEtN(Me)EtS)] 17 und [Pb(SEtN(Me)EtS)] 18	46
4.2.3	CVD Abscheidungen der Single-Source Präkursoren [W(SEtN(Me)EtS) ₂] 13 und [Ti(SEtN(Me)EtS) ₂] 14 und deren Materialcharakterisierung .	55

4.3	Synthese und Charakterisierung von Metaldithiolat-Komplexen	63
4.3.1	Monomere Komplexe der allgemeinen Formel ($[M^{II}(SEtN(Me)EtS)]$ mit $M^{II}=Ge, Sn, Pb$), sowie deren materialorientierte Zersetzung (MS; $M = Ge^{II}, Sn^{II}, Pb^{II}$)	63
4.3.2	Mikrowellenunterstützte Zersetzungsuntersuchungen des Single- Source Präkursors $[Sn(SEtN(Me)EtS)_2]$ 11	71
5	Zusammenfassung	75
6	Ausblick	79
7	Experimenteller Teil	83
7.1	Allgemeine Arbeitsweise	83
7.2	Verwendete Geräte und Methoden	85
7.3	Synthetisierte Verbindungen	87
7.3.1	Ligandensynthese	87
7.3.2	Homoleptische Komplexverbindungen	91
7.4	CVD-Experimente	99
8	Literaturverzeichnis	103
9	Anhang	i
10	Appendix	xxxv

1 Kenntnisstand

1.1 Die Zeit der 2D Materialien

2D Materialien rückten erst vor knapp 25 Jahren in den Fokus der Wissenschaft und sind, im andauernden Wettlauf des technischen Wandels sowie dem stetig wachsenden Anspruch an den technischen Fortschritt unserer alltäglichen Gebrauchsgegenstände, Bestandteil der aktuellen und zukünftigen Forschung.^[1-11]

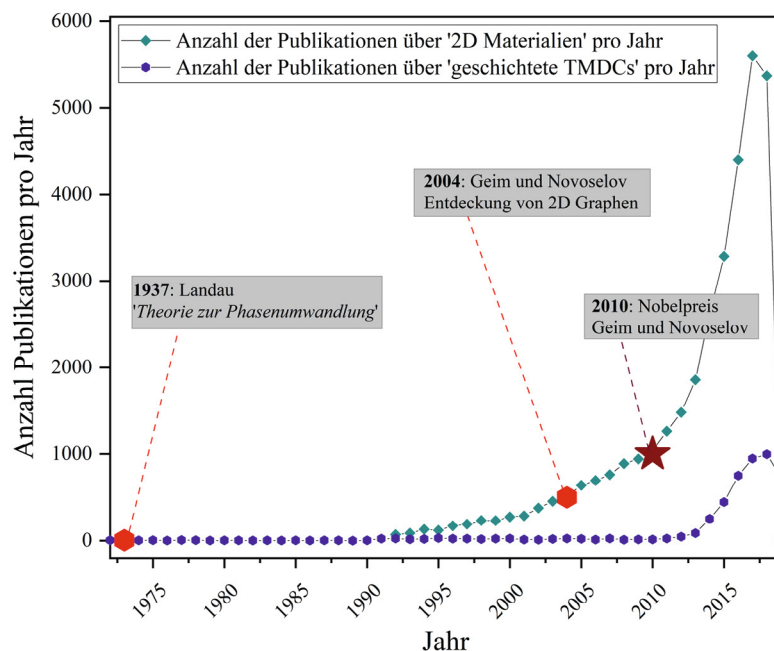


Abbildung 1.1: Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der 2D Materialien im Zeitraum von 1972 bis 2019, verdeutlicht durch die steigende Anzahl der Publikationen pro Jahr. Hervorgehoben sind die Meilensteine in der Historie der 2D Materialien (*webofknowledge.com*, Suchbegriff: '2D materials' und 'layered transition metal dichalcogenides'; abgerufen am 24.10.2019)

Lange galten zweidimensionale Kristalle durch die Theorie zur Phasenumwandlung im Jahre 1937 von L. D. Landau, in der er postuliert, dass zweidimensionale Kristalle instabil seien und daher in der Natur nicht vorkommen dürften,^[12] als nicht isolierbar. Es ist bekannt, dass durch die Abnahme der Schichtdicke von dünnen Filmen auch die Schmelztemperatur rapide abnimmt, wodurch bei einer Schichtdicke von nur noch we-

nigen Atomlagen die Materialien instabil werden.^[13] Nach *Landau* können 2D Kristalle also nur als integraler Teil innerhalb einer 3D Struktur existieren. Diese seit Jahrzehnten unter Forschern herrschende Meinung über 2D Kristalle wurde erst im Jahr 2004 von *A. K. Geim* und *K. S. Novoselev* mit der Demonstration des ersten Prototyps eines freistehenden 2D Graphens grundlegend auf den Kopf gestellt.^[14,15] Die Entdeckung des freistehenden kristallinen 2D Graphens löste eine Welle von Forschungsarbeiten in den darauffolgenden Jahren auf dem Gebiet der 2D Materialien aus, wie durch die steigende Anzahl der Publikationen pro Jahr in unterschiedlichsten Journalen deutlich wird (Abbildung 1.1).

Eine der grundlegendsten Erkenntnisse der Physik und der Chemie im Bezug auf Festkörper ist die Entdeckung, dass die meisten Eigenschaften von ihrer Mikrostruktur herühren, das heißt, von ihrer chemischen Zusammensetzung, der Anordnung der Atome im Festkörper (atomare Struktur) sowie der Größe des Festkörpers in eine, zwei oder drei Dimensionen. Wenn also einer dieser genannten Parameter verändert wird, werden die Eigenschaften des Festkörpers massiv beeinflusst.^[16] Die gravierendste Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials ist festzustellen, wenn eine der drei Dimensionen des Festkörpers auf eine Größe zwischen einem und 100 nm limitiert ist.^[17] Die größenabhängigen Eigenschaften können z.B. für die Oberflächenplasmonresonanz^[18] in metallischen Nanopartikeln, den Quantum-Confinement-Effekt^[19,20] in Halbleiter Materialien und den Supraparamagnetismus in magnetischen Nanomaterialien verantwortlich sein.^[21] Durch diese speziellen Eigenschaften besitzen Materialien mit einer Größenordnung unterhalb von 100 nm ein weit gefächertes Anwendungsgebiet.^[22] Ist nur eine der Dimensionen auf wenige nm limitiert, spricht man von einem 2D Material.^[14,19] Diese bilden meist eine schichtartige Struktur aus,^[21] die nur eine bis wenige Atomlagen dick ist.^[23,24] Durch die gezielte Reduktion der Schichtdicke können die Halbleiter- und (opto)-elektronischen Eigenschaften des Materials für neue Nutzungsanwendungen zugänglich gemacht werden.^[24,25]

1.1.1 Anorganische 2D Systeme

Richard P. Feynman motivierte Generationen von Wissenschaftlern mit seinem Vortrag „Viel Spielraum nach Unten“ („There’s Plenty of Room at the Bottom“) am 29. Dezember 1959 am California Institute of Technology in Pasadena, Californien mit seiner Vision, dass die maximale Kompression von Daten auf kleine Räume noch lange nicht erreicht sei.^[26] Mit seinen Fragen „What could we do with layered structures with just the right layers? What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them?“ motivierte er Wissenschaftler, wie unter anderem *Frindt*, einzelne Lagen von Schichtstrukturen wie mittels der *Scotch-Tape*-Methode zu isolieren,^[27–29] und durch die Entwicklung chemische Routen molekulare Zugänge zu 2D Materialien (z.B. MoS_2) zu ermöglichen.

Seit der Entdeckung von Grapheneinzellagen durch *A. K. Geim* und *K. S. Novoselov* im Jahr 2004^[30] wächst das Interesse an zweidimensionalen Materialien stetig. Mit dieser Enthüllung des ersten 2D Materials läuteten sie eine neue Ära der Materialforschung ein. In den folgenden Jahren wurden zunehmend weitere interessante 2D Materialien identifiziert und untersucht, mit zum Teil sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Einige

Beispiele dieser Materialien sind Bornitride (BN)^[31], Germanen^[32], Phosphorene^{i[38]}, Monochalkogenide (MX)^[39], Übergangsmetallcarbide^[40] und -nitride,^{[41][35,38]} Borophen^[42] und Übergangsmetalldichalcogenide (*transition metal dichalcogenides*, TMDCs).

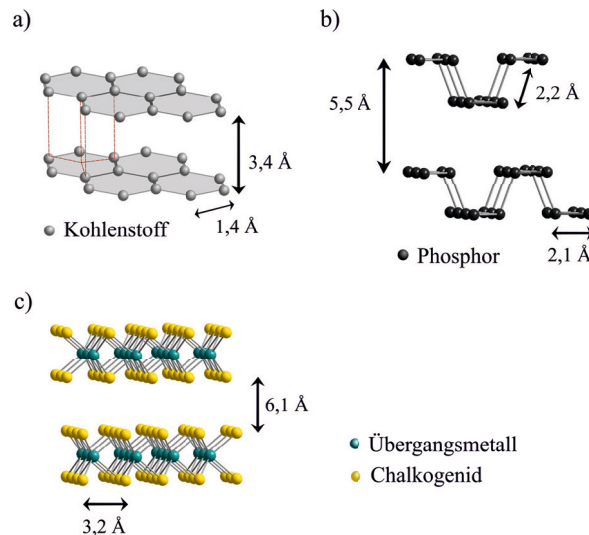


Abbildung 1.2: Vergleich von 2D Materialien: a) Graphen, b) Phosphoren^[43] und c) TMD-Cs^[44,45].

Graphen ist eine Verbindung, die aus einschichtigen kovalent gebundenen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht, welche in gleichmäßigen, planaren Sechsringen angeordnet sind. Zwischen den Schichten wirken schwache *van der Waals* Wechselwirkungen, wodurch diese relativ einfach gegeneinander verschoben bzw. voneinander entfernt werden können (siehe Abbildung 1.2). Dieser 2D Graphenschicht-Baustein ist die Grundlage für eine Reihe bekannter kohlenstoffbasierter Materialien, wie dreidimensionales (3D) Graphit, eindimensionale (1D) Kohlenstoffdrähte oder -röhren und nulldimensionale (0D) Fullerene.^[21] Die erfolgreiche Untersuchung von Grapheneinzellagen motivierte die Suche nach weiteren schichtartigen Materialien sowohl von akademischer als auch von industrieller Seite.^[46]

Anorganische 2D Materialien wie die TMDCs^[47], Bornitride (BN)^[31] und Phosphorene besitzen einen signifikanten Einfluss auf eine Vielzahl von Anwendungen in unterschiedlichen Gebieten, wie z.B. in Elektronik zur Energiespeicherung^[48–51] und -umwandlung^[6,52–55] Katalysatoren^[5,56], Sensoren,^[57–59] elektronische Bauteile^[60,61] sowie in optischen und optoelektronischen^[47,62] oder piezoelektronischen Bereichen^[63] (Abbildung 1.3).

ⁱin Analogie zu Graphen werden einzelne Lagen von Phosphor als Phosphorene bezeichnet.^[33] Schwarzer Phosphor ist das stabilste Allotrop des Phosphors.^[34,35] Es ist ein Halbleitermaterial und wurde vor mehr als einem Jahrhundert erstmalig von Bridgman synthetisiert.^[36,37]

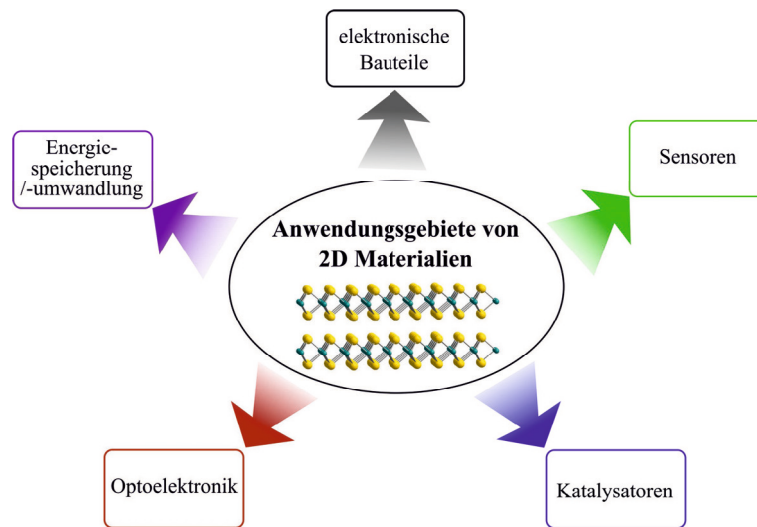


Abbildung 1.3: Anwendungsgebiete von 2D Materialien.

1.1.2 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Monochalkogeniden MX

2D Materialien, die aus den Elementen der vierten und sechsten Hauptgruppe des Periodensystems (PSE) zusammengesetzt sind, bilden eine interessante Halbleiterstoffklasse, die seit Jahren vielversprechend in Anwendungsbereichen von Solarzellen, Detektoren im Nahinfrarotbereich (NIR) und optoelektronischen Bauteilen verwendet werden.^[64–67] Graphen und die mittlerweile gut untersuchten TMDCs, welche eine hohe Gittersymmetrie besitzen, weisen isotropisches Verhalten entlang der Schichten auf. Dem entgegengesetzt gibt es 2D Materialien mit geringerer Kristallsymmetrie, die anisotropes Verhalten entlang der Schichten aufweisen.^[37] Zu ihnen zählen die Monochalkogenide der Gruppe IV bis VI, einige TMDCs, sowie die Phosphorene. Definiert nach ihrer Struktur können anisotrope 2D Materialien in zwei Kategorien unterteilt werden: Die erste beinhaltet Materialien mit einer unverwechselbaren verzerrt oktaedrischen 1T'-Struktur (Abbildung 1.4 und 1.6), wie ReS_2 , ReSe_2 und WTe_2 .^[48,68,69] Dem entgegengesetzt besitzt die zweite Klasse eine gewellte Honigwabenstruktur (Abbildung 1.5). Typische Vertreter dieser anisotropen 2D Materialien sind schwarzer Phosphor^[34,35,38,70] und insbesondere die Monochalkogenide des Germaniums und Zinns.^[64,71–73]

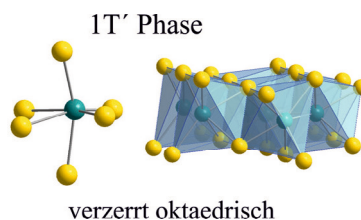


Abbildung 1.4: Darstellung der verzerrt oktaedrischen 1T' Struktur.

Anisotrope 2D Materialien der Hauptgruppen IV bis VI besitzen eine Schichtstruktur, die

aus einzelnen Lagen besteht. Zwischen diesen Schichten bestehen schwache *van der Waals* Wechselwirkungen, genau wie in Graphen und TMDCs. Innerhalb dieser Schichten sind die Atome kovalent zu drei angrenzenden Nachbaratomen gebunden und bilden durch die vorhandenen freien Elektronenpaare die charakteristische gewellte Honigwabenstruktur aus.

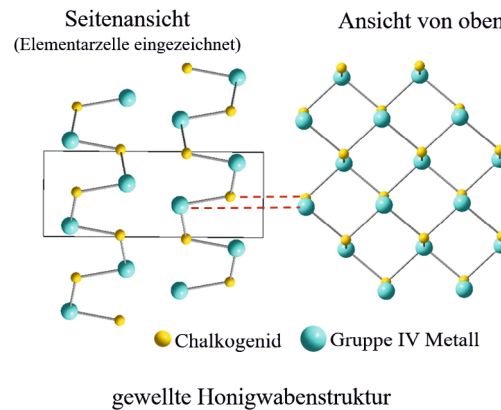


Abbildung 1.5: Polytyp der anisotropischen 2D Materialien mit geringerer Kristallsymmetrie am Beispiel von MX (M = Gruppe IV Metall, X = Chalkogenid) (Raumgruppe $Pnma$)^[74–78] und vier Formeleinheiten pro EZ.

Diese Materialien sind Halbleitermaterialien und besitzen eine schichtdickenabhängige Bandlücke von 0,3 bis ca. 2,0 eV wodurch sie einzigartige elektronische Eigenschaften und einen starken Quantum-Confinement-Effekt aufweisen.^[17,67,79–81] Zinn und Germanium sind wichtige Vertreter der Materialklasse der Gruppe IV Monochalkogenide (MCs),^[39] welche eine geeignete alternative für Halbleitermaterialien für die Anwendung nachhaltiger, elektronischer und photonischer Systeme aufgrund ihrer geringen Kosten, großer natürlicher Verfügbarkeit und umweltfreundlichen Eigenschaften darstellen.

1.1.3 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Übergangsmetaldichalkogeniden MX_2 (TMDCs) und deren Anwendungsbereiche

Die Beschaffenheit des Graphens als Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von Null limitiert seine Anwendung im Bereich elektronischer Bauteile. Glücklicherweise ermöglicht die weite Bandbreite der anorganischen 2D Materialien den Einsatz in unterschiedlichen Bereichen wie z.B. als Halbleiter (z.B. MoS_2 , WS_2 , WSe_2) und als Supraleiter (z.B. NbS_2 , $NbSe_2$).^[82,83] TMDC-Einzellagen der allgemeinen Formel MX_2 (M = Übergangsmetall aus Nebengruppen 4-10; X = Chalkogenid, S, Se, Te), in denen das Übergangsmetall zwischen zwei Chalkogenidschichten eingebettet ist,^[83,84] besitzen durch ihre starken kovalenten Bindungen innerhalb der Schicht und den schwachen *van der Waals* Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten.

Jede Schichtlage besitzt typischerweise eine Dicke zwischen 6 und 7 Å. Diese Schichten weisen schichtdickenabhängige einzigartige physikalische Eigenschaften auf, die sich

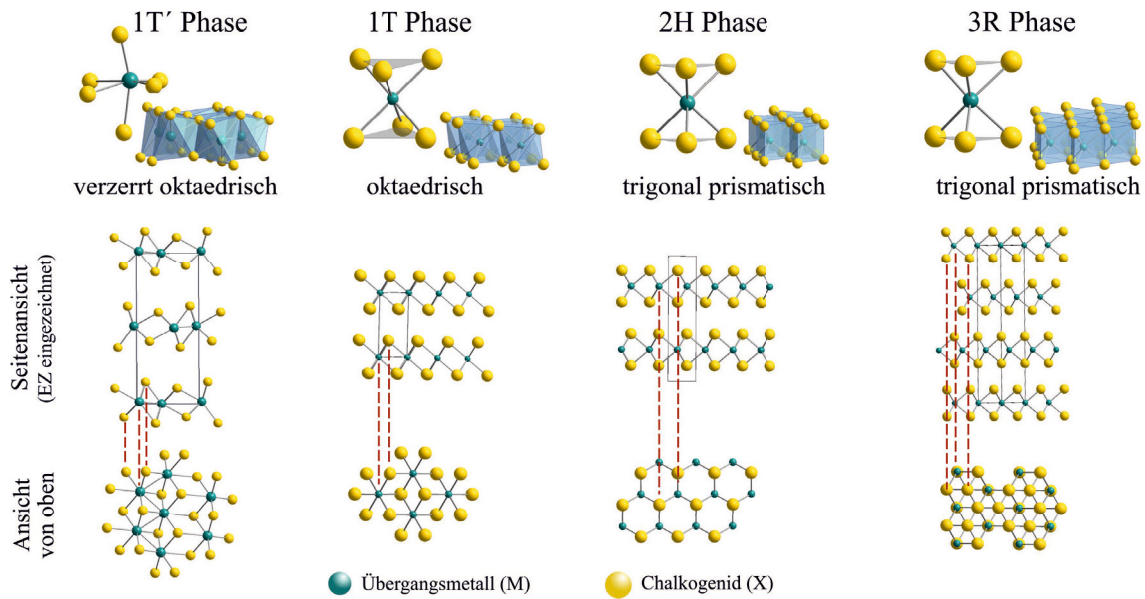


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der Polytypstrukturen von Übergangsmetall-dichalkogeniden MX_2 : 1T' (verzerrt oktaedrische Koordination, vier X-M-X Einheiten pro Elementarzelle (EZ)),^[85] 1T (oktaedrische Koordination, eine X-M-X Einheit pro EZ),^[86] 2H (trigonal prismatische Koordination, zwei X-M-X Einheiten pro EZ, Honigwaben-Struktur)^[87] und 3R (trigonal prismatische Koordination, drei X-M-X Einheiten pro EZ, zentrierte Honigwaben-Struktur).^[45]

deutlich von denen im makroskopischen Festkörperⁱⁱ („Bulk“) in ihren elektronischen, mechanischen und optischen Eigenschaften unterscheiden.^[89] Übergangsmetalle der Gruppe 4-7 formen in erster Linie Schichtstrukturen aus, wohingegen die Übergangsmetalle der Gruppe 8-10 meistens keine schichtlagenartigen Strukturen ausbilden.^[83] Die indirekte Bandlücke im Bulk TMDC-Material im Bereich von 1,0-1,4 eV lässt diese als Halbleiter fungieren,^[81,90] wenn das Schichtsystem zu dünnen Schichten oder sogar Einzellagen reduziert wird, verschiebt die Bandlücke sich zu einer direkten im Bereich von 1,5 bis 2,1 eV.^[82,91,92] Die ausgeprägte Photolumineszenz in MX_2 Einzellagen steht im Kontrast zu dem entsprechenden jeweiligen makroskopischen Festkörper, der aufgrund seiner schwachen Spin-Bahn Kopplung und der indirekten Bandlücke ein Halbleitermaterial darstellt und somit keine Photolumineszenzeigenschaften besitzt.^[80,93] Die herausragenden Eigen-

ⁱⁱDefinition eines makroskopischen Festkörpers („Bulk“): „Ein Festkörper besteht wie alle kondensierte Materie, d.h. Materie, wie wir sie unter normalen Umständen (Druck und Temperaturen) vorfinden, aus Atomen, die durch chemische Bindungen zusammengehalten werden. Er unterscheidet sich insofern zunächst nur dadurch von einem Molekül, dass die Anzahl der beteiligten Atome so groß ist, dass der Festkörper als ganzes ein makroskopisches Objekt ist. Während in einem Molekül die Zahl der beteiligten Atome zwischen 2 und einigen 1000 beträgt, besteht ein makroskopischer Festkörper aus größenordnungsmäßig 10^{23} Atomen, also eine unvorstellbar großen Zahl von Konstituenten.“^[88] Da es keine zutreffende Übersetzung des englischen Begriffs „Bulk“ in die deutsche Sprache gibt, wird der Begriff („Bulk“) selber oder die Bezeichnung als 'makroskopischer Festkörper' in dieser Arbeit verwendet.

schaften von MX_2 Einzellagen, die in jüngeren Berichten unter anderem in biologischen Bereichen,^[94–97] in der Photolumineszenz-Spektroskopie,^[9,98–100] in Energiespeicherungs- und Energiegewinnungssektor,^[3,5,63] dem Einsatz in Feldeffekttransistoren,^[101–104] und der Gassensorik^[57,58] gezeigt werden konnten, zusammen mit der bekannten hohen mechanischen Stabilität^[105,106], eröffnen eine neue Perspektive für die technischen Anwendungen von 2D Materialien.^[107] Die unterschiedliche Stapelfolge der einzelnen MX_2 Lagen und die Anzahl der gestapelten Lagen resultiert in verschiedenen Polytypen, die durch die Änderung ihrer Kristallsymmetrie unterschiedliche elektronische, optische und mechanische Eigenschaften aufweisen.^[84,108] Wie in Abbildung 1.6 zu sehen, kann die Anordnung der einzelnen Schichtlagen in einer trigonal prismatischen (1T) Phase mit der Einzellagenstapelfolge von AbC AbC,^[64,83,86,89,109] einer oktaedrischen (2H) Phase (Honigwabenstruktur) mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) und der Stapelfolge von AcA BcB^[64,110–112], sowie der trigonal prismatischen 3R Phase mit einer Stapelabfolge der Einzellagen von AbA CaC BcB^[82,110–112] erfolgen (Großbuchstaben = Chalkogenid, Kleinbuchstaben = Übergangsmetall).^[20,113] In den Phasen 2H und 3R ist das Übergangsmetallatom trigonalprismatisch koordiniert. Die Bezeichnungen T, H und R bezeichnen das jeweilige Kristallsystem trigonal, hexagonal und rhomboedrisch und die Indizes 1, 2 und 3 beschreiben die Anzahl der X-M-X Einheiten pro Elementarzelle.^[114,115] Einige TMDCs sind stabil in verzerrten 1T Phasen (NbTe_2 , TaTe_2 , MoTe_2 , WTe_2)^[68], sodass neben der 1T Phase eine verzerrt oktaedrische 1T' Phase existiert.^[113,116] Gut untersuchte Vertreter der Übergangsmetalldichalcogenide sind die Halbleiter MoS_2 und WS_2 , deren Bandlücke vom sichtbaren Bereich bis in den nahen Infrarot Bereich reicht. Neben den Übergangsmetallen der Gruppe 6 werden die Chalkogenid-Verbindungen des Titans, Zinns und des Zirkoniums ebenfalls als Halbleitermaterialien beschrieben, doch ist die Isolierung von stabilen Einzellagen und deren Anwendung in spezifischen Bauteilen experimentell noch nicht zuverlässig zugänglich.^[109] Die Materialklasse der TMDCs besitzen eine unvergleichliche Kombination aus atomar skalierbarer Schichtdicke, einer direkten Bandlücke, starker Spin-Bahn-Kopplungen und vorteilhafter elektronischer, optischer und mechanischer Eigenschaften, die sie zum Gegenstand fundamentaler Untersuchungen für ein weit gefächertes Anwendungsgebiet macht. Die chemische und strukturelle Variabilität der Übergangsmetalldichalcogenide MX_2 eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten, die weit über die des Graphens hinaus gehen.

1.2 Methoden zur Herstellung von 2D Materialien und deren Herausforderungen

Die Entwicklung neuer Synthesewege und Prozesse für die Anfertigung funktionalisierter Materialien befindet sich im stetigen Interesse der Materialforschung. Im letzten Jahrhundert sind einige nasschemische und gasphasenbasierte Prozesse zur Materialherstellung entwickelt worden.^[10,17,20,117–119] Der synthetische Zugang zu funktionellen Materialien wurde zunehmend durch die Entdeckung, dass die physikalischen Eigenschaften wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit und optische Effekte durch die Größe und Schichtdicke des Materials beeinflussbar sind,^[80] interessanter. Zur Herstellung von dünn-schichtigen 2D-Materialien wurden einige unterschiedliche Methoden entwickelt, welche

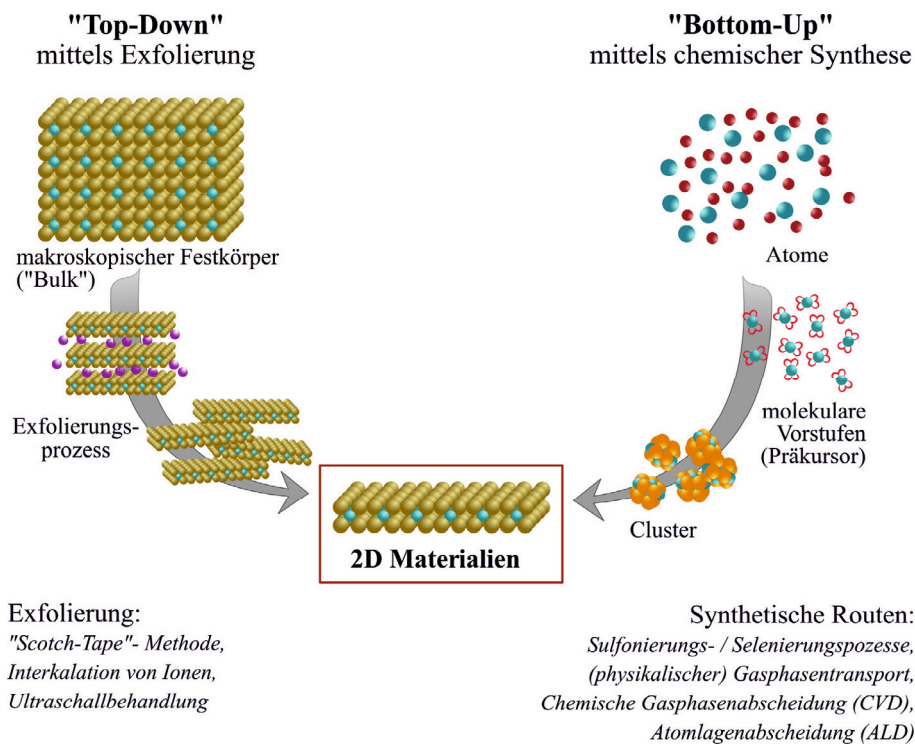


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der „Bottom-up“- und „Top-down“-Methode zur Herstellung von 2D Materialien.

die „Top-Down“-Methode der chemischen und mechanischen Exfolierung von „Bulk“-Kristallen^[22,120–122] und die Interkalation von Ionen zwischen die MX_2 Lagen beinhaltet.^[22,123,124] Des Weiteren wurde die „Bottom-Up“-Methode durch chemische und physikalische Synthesewege^[22,125,126] entwickelt (Abbildung 1.7).^[60,81,127]

Die genannte „Top-Down“-Methode der Exfolierung liefert einfach zugängliche Einzella-
gen in hoher Qualität und Reinheit durch mechanische Auftrennung, was diese Methode
äußerst geeignet für fundamentale Untersuchungen macht, insbesondere für die Anwen-
dung als konzeptioneller Beweis.^[22] Diese Methode stellt allerdings durch geringe Ausbeu-
ten und mangelnde Kontrolle über die Anzahl der exfolierten Lagen einen ungenügenden
Zugang zu großen Materialmengen dar.^[115,128] Ein großer Nachteil solcher „Top-Down“-
Methoden ist die Veränderung der Gitterstruktur der isolierten 2D Materialien und das
unkontrollierte Einbringen von Defekten während des Exfolierungsprozesses.^[129] Vor die-
sem Hintergrund ist die Entwicklung von synthetischen Zugängen zu extrem dünnen 2D
Materialien von essentieller Bedeutung, wodurch die „Bottom-Up“-Methode immer mehr
zum Gegenstand synthetischer Forschungsarbeiten wird (Abbildung 1.7).^[22] Monolagige
TMDCs genießen zunehmend technologische Bedeutung, da durch diese neue chemi-
sche und physikalische Eigenschaften in das Material eingebracht werden können.^[17] Die
Schwierigkeit in der Herstellung von monolagigen 2D Materialien oder Schichten aus
sehr wenigen 2D Einzella-
gen liegt in der Entwicklung des Verständnisses für den benö-
tigten Energiebedarf und die Kontrolle der Reaktionskinetiken während des Bildungs-
prozesses.^[130] Grundsätzlich sind dünne TMDC-Strukturen mit großer Oberfläche und

hoher (Oberflächen-) Energie instabil. Wissenschaftlern erlaubt dieses Verständnis spezielle Reaktionsbedingungen zu benutzen um selektiv die Bildung von nanoskalierten TMDC-Materialien über stabilere, geringer dimensionale Zwischenstufen oder einfache „Bulk“-Kristalle zu ermöglichen.^[22] Gängige synthetische Routen für die gezielte Herstellung von dünnsschichtigen TMDCs sind unter anderem die direkte Chalkogenierungsreaktion von Metallen / Metalloxiden^[131–133], der (physikalische) Gasphasentransport^[134] sowie verschiedene Gasphasenabscheidungsreaktionen, wie zum Beispiel die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *chemical vapor deposition*) und Atomlagenabscheidung (ALD, engl. *atomic layer deposition*)^[135–138] (Abbildung 1.8).^[60]

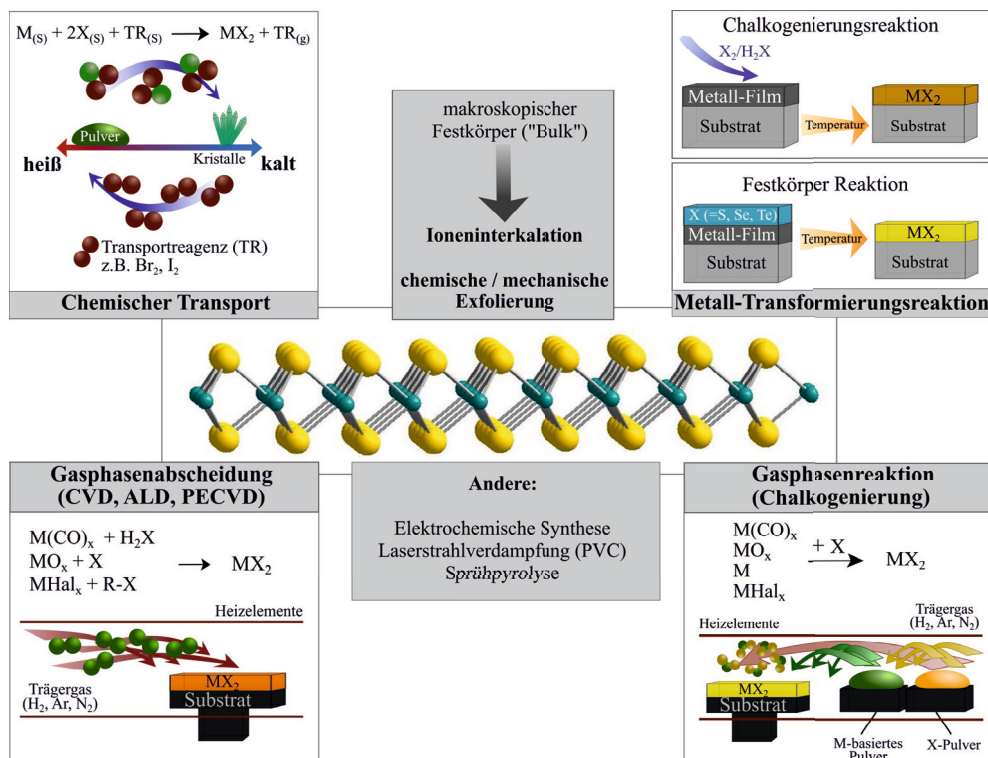


Abbildung 1.8: Darstellung der bekanntesten Routen für die Herstellung von 2D Materialien.

Die direkte Gasphasenreaktion beruht auf dem Reaktionsprinzip, dass das entsprechende Metall-/Metalloxidintermediat zum Substrat diffundiert und mit der evaporierten Chalkogenid-Quelle zum Übergangsmetalldichalkogenid reagiert. Nach diesem Verfahren werden Einkristalle oder homogene dünne Schichten des Zielmaterials erhalten.^[139] Das Verfahren des Gasphasentransport basiert auf dem Prinzip, dass ein nicht flüchtiger Feststoff (Pulver) reversibel mit einem Trägergas zu dem kristallinen Produkt reagiert. Diese Gleichgewichtsreaktion ist temperaturabhängig. Durch einen Temperaturgradienten kann sich ein Konzentrationsgradient des kristallinen Produktes entwickeln, was die Triebkraft des Massetransports durch Diffusion hin zum kristallinen Produkt in diesem Verfahren liefert. Der chemische Transport wird meistens zur Aufreinigung von Feststoffen und insbesondere für das Wachstum von Einkristallen genutzt, da nur eine chemische

Spezies transportiert wird und so ein sehr reines Produkt abgeschieden werden kann.^[17] Im Bereich der Gasphasenabscheidungsreaktionen ist die chemische Gasphasenabscheidung die prominenteste und weit verbreitete Methode um dünne Schichten von anorganischen Materialien auf unterschiedliche Oberflächen abzuscheiden bzw. komplette Objekte zu beschichten. Bei dem Prozess werden ein oder mehrere flüchtige Präkursoren aus der Gasphase in die Reaktionskammer transportiert und dort kontrolliert an einem heißen Substrat zum entsprechenden Material zersetzt. Bei diesem Verfahren findet in der Gasphase kurz vor oder direkt auf der Substratoberfläche eine chemische Reaktion statt. Die Atomlagenabscheidung (ALD) gehört ebenfalls zu den Gasphasenabscheidungsreaktionen und ist eine Methode zur Herstellung von Einzellagen des gewünschten Materials. Der entsprechende Film wächst durch den Zersetzungsprozess Atomlage für Atomlage auf der Substratoberfläche. Die alternierenden und komplementären Oberflächenreaktionen beruhen auf dem Prinzip der Chemisorptionⁱⁱⁱ. ALD ist ein selbstlimitierender Abscheidungsprozess, sodass durch dieses Verfahren sehr homogene und kristalline Filme auf großflächigen Substraten zugänglich gemacht werden können. Der ALD-Prozess bietet mit den geeigneten Präkursoren und dem entsprechenden Reaktivgas eine beispiellose Kontrolle über die Anzahl der übereinander geschichteten Einzellagen.^[17] Durch die Techniken der Gasphasenabscheidungen kann die Größe der einzelnen TMDC-Domänen gezielt angepasst, die Schichtdicke kontrolliert und somit die außergewöhnlichen (opto-)elektronischen und optischen Eigenschaften der TMDCs gezielt eingestellt werden.^[100,127,141,142] Die Charakterisierung der Strukturen und Eigenschaften der TMDC-Kristallisationskeime und deren Grenzflächen ist grundlegend für das Verständnis und die Kontrolle über die Materialeigenschaften der 2D Materialien und die Erweiterung der bisherigen Grenzen.^[14,143] Die absolute Kontrolle über die gezielte Herstellung von homogenen großflächigen Einzellagenmaterialien ist jedoch nach wie vor eine enorme Herausforderung für Wissenschaftler. Die Verunreinigung durch die Anwesenheit von zweilagigen, dreilagigen oder dickeren Schichten kann enormen Einfluss auf die speziellen Eigenschaften des Materials nehmen, wie in Abschnitt 1.1.3 schon erwähnt.^[117] Die Kontrolle über die Ausbildung des gewünschten Kristallsystems während des Wachstumsprozesses von dünnsschichtigen MX₂ Materialien kann nur schwer gewährleistet werden. Es konnten bereits Rotationen des angrenzenden Kristallgitters^[118] an den ersten MX₂-Kristall beobachtet werden, sowie die Mischung der 2H- und 3R-Phasen in der Stapelfolge^[144]. Die Schichtdickenkontrolle des abzuscheidenden Materials kann allgemein nur über zwei Wege erhalten werden. Zum einen über die Reaktionsbedingungen, welche ein zuverlässiges Wachstum bis zur gewünschten Schichtdicke erlauben und zum anderen über die Entwicklung eines selbst limitierenden Abscheidungsprozesses zur Ausbildung von Einzellagen.^[22] Werden bei Gasphasenabscheidungsprozessen geringere Drücke in der Reaktionskammer angewandt, werden überwiegend Einzellagen oder sehr dünne Film erhalten, so führen Atmosphärendruck-Reaktionen vermehrt zur Bildung von TMDC-Blättchen. Die Kontrolle der Materialausbildung, ausschließlich anhand des vorherrschenden Druckes, ist jedoch weit aus komplizierter als hier kurz aufgeführt.^[55,145] Cao *et al.* zeigten, dass die Druckverhältnisse im kompletten System den Partialdruck des gasförmigen MX₂ im Keim-

ⁱⁱⁱspezielle Form der Adsorption bei der das Adsorbat durch chemische Bindungen an das Adsorbens (Substrat) gebunden wird, wodurch das Adsorbens chemisch verändert wird.^[140]

bildungsschritt verändern können und damit direkten Einfluss auf das gebildete Produkt nehmen.^[55] Veränderungen des Druckes während eines Abscheidungsprozesses führen zu einer großen Vielfalt an nanoskalierten MX_2 Strukturen, die von Inseln, bestehend aus vielen einzelnen Blättchen, bis hin zu gleichmäßigen Einzellagen oder mehrlagigen Schichten reichen.^[146] Ähnliche Resultate über die Kontrolle der Schichtdicke wurden durch die Variation des verflüchtigten MX_2 Präkursors beobachtet. Auch Interaktionen zwischen dem TMDC mit dem Substrat während des Wachstumsprozesses, welche eine kritische Rolle im selbstlimitierenden Wachstumsprozess spielen, ermöglichen einen Zugang zu TMDC-Schichten mit kontrollierter Anzahl an abgeschiedener Schichten.^[22] Lennard-Jones erklärte bereits 1932, dass die Abscheidung von Präkursormolekülen auf einer Substratoberfläche auf zwei Wegen erfolgen kann.^[147] Durch die sogenannte Physisorption, bei der die Absorption von Präkursor-Molekülen durch *van-der Waals* Kräfte an die Substratoberfläche gebunden werden. Die ausgebildeten Wechselwirkungen zwischen Substratoberfläche und absorbiertem Molekül liegen in Größenordnung von $>20\text{kJ/mol}$ ^[148] und beeinflusst die elektronische Struktur der adsorbierten Schicht kaum. Im Gegensatz dazu sind die bei der Chemisorption vorliegenden Adsorptionsethalpien in der Größenordnung von Bindungsenthalpien (rund 200 kJ/mol)^[148] anzuordnen, welche eine merkliche Änderung der elektronischen Struktur der absorbierenden Schicht herbeiführt.^[140,149,150] Die großflächige Herstellung und Isolierung von idealen Monolagen fordert nach wie vor ein hohes Maß an Kontrolle auf gleich mehreren Disziplinen. Dies bringt eine stetige Prozessoptimierung mit sich, stellt die Wissenschaftler immer wieder vor neue Herausforderungen und zeigt die Notwendigkeit der Entwicklung neuer Herstellungsmethoden und Zugänge zu schichtartigen 2D Materialien auf.^[60,81,127,151,152]

2 Molekülbasierte Materialsynthese

Die Nutzung von Präkursoren in der Materialsynthese genießt ein andauerndes Interesse in unterschiedlichen Forschungsbereichen.^[153,154] Dieses Interesse ist durch die stetig steigende Anzahl der Publikationen pro Jahr in bekannten Journale, wie z.B. in *Journal of Materials Chemistry*, *Chemical Vapor Deposition*, *Journal of Materials Research*, *Chemistry of Materials*, *Inorganic Chemistry* und *Advanced Materials* - um nur einige zu nennen - deutlich zu erkennen (Abbildung 2.1).

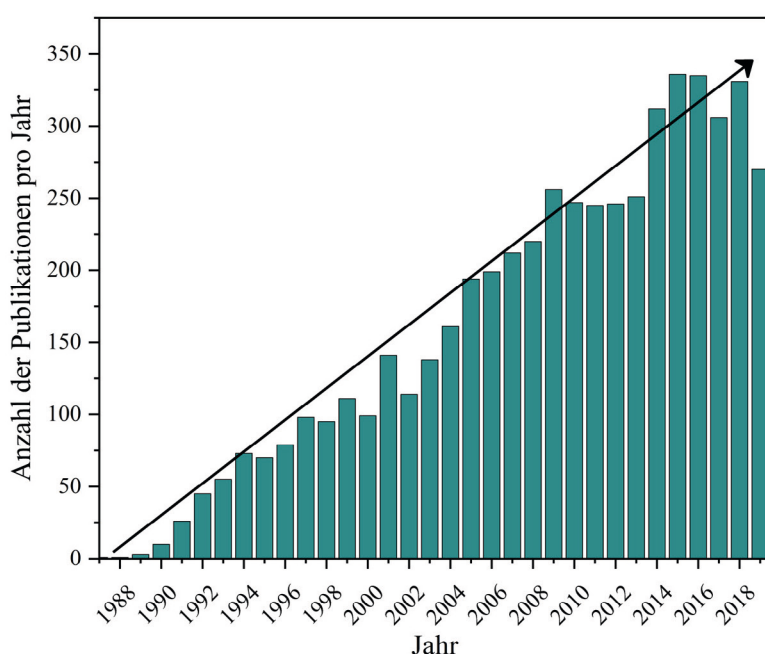


Abbildung 2.1: Darstellung des stetigen Anstiegs der Anzahl von Publikationen die seit 1987 das Konzept eines Single-Source Präkursors beinhalten. (*webofknowledge.com*, Suchbegriff 'single-source precursor', abgerufen am 08.10.2019)

Speziell synthetisierte Komplexverbindungen bieten eine unvergleichbare Kontrolle über die Bildung des gewünschten Materials. Für die gezielte Materialsynthese können diese molekularen Vorstufen so modifiziert werden, dass der Zugang zu spezifischen Eigenschaften des Materials ermöglicht wird. Zusätzlich können Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck, Zeit und Menge der eingesetzten Reaktanten zu moderateren Bereichen hin verschoben werden. Eine der wichtigsten Methoden zur Herstellung von 2D Materialien ist die zuvor bereits erwähnte chemische Gasphasenabscheidung (CVD).

2.1 Funktionsweise und Prinzip der chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Für das Wachstum dünner und qualitativ hochwertiger Schichten ist die chemische Gasphasenabscheidung durch ihre vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten eine der wichtigsten Prozesse.^[127] Diese Methode wird für die Produktion von Halbleitern und anderen elektronischen Komponenten und zur Beschichtungen von Werkzeugen und strapazierfähigen Bauteilen in optischen, optoelektronischen oder korrosionsbeständigen Anwendungsbereichen genutzt.^[155] Die CVD-Technologie kombiniert eine Reihe wissenschaftlicher und technischer Disziplinen wie die Thermodynamik, die Kinetik, die Strhmungslehre und die Molekülchemie. Für einen erfolgreichen Prozess werden flüchtige und angemessen reaktive molekulare Vorstufen benötigt, die zu dem gewünschten Zielmaterial zersetzt werden können.

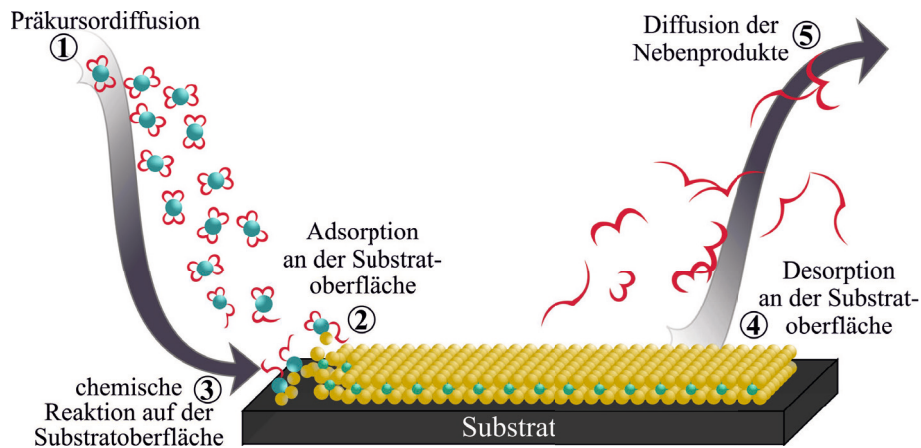


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der chemischen Gasphasenabscheidung.

Die Anzahl der chemischen Reaktionen während eines CVD-Prozesses sind beträchtlich und beinhalten unter anderem die thermische Zersetzung (Pyrolyse),^[137] Reduktion,^[156] Hydrolyse,^[157] Sulfonierung,^[158,159] Disproportionierung,^[160] Oxidation^[161] und Karbonisierung^[162]. Diese Reaktionen können je nach gewünschtem Resultat isoliert oder in Kombination angewandt werden. Der Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung beinhaltet im Allgemeinen die Abscheidung eines Feststoffes, der durch eine thermisch induzierte chemische Reaktion auf oder nah an einer heißen Substratoberfläche stattfindet.^[155] Die einzelnen Reaktionen können z.B. durch die Temperatur und die Wahl eines geeigneten Reaktanten für die chemische Gasphasenabscheidung aktiviert und beeinflusst werden. Der schematische Ablauf der einzelnen Schritte eines CVD Prozessen sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Ein flüchtiger Präkursor (1) Prkursordiffusion) wird in den Reaktorraum zum Substrat hin transportiert. Die Abscheidung des Zielproduktes auf dem Substrat kann auf zwei Wegen erfolgen.^[163] Auf dem ersten Weg findet beim Prkursortransport eine Gasphasenreaktionen statt, bei welcher der Präkursor in reaktive Zwischenstufen zerfällt und an der Substratoberfläche adsorbiert (2). Beim zweiten Weg adsorbiert der Präkursor unzersetzt an der Substratoberfläche und zerfällt erst beim

Auftreffen auf der Substratoberfläche vollständig. Auf oder nahe der heißen Oberfläche findet auf beiden Wegen die chemische Reaktion des Präkursors zum Material statt ③. Durch die Reaktion freiwerdende organische Ligandenfragmente oder Nebenprodukte werden nach und nach desorbiert ④ und aus dem Reaktorraum abtransportiert ⑤. Die an der Substratoberfläche anhaftenden Produktteilchen bilden durch Diffusion im Laufe des Beschichtungsprozesses eine homogene Dünnschicht mit diffusions- und zeitabhängiger Schichtdicke.

2.2 Metall-Schwefel Bindung vs. Metall-Sauerstoff Bindung

2.2.1 Was macht den Unterschied?

Seit Jahrhunderten spielen Metalloxide und Metallsulfide eine wichtige Rolle in unserem alltäglichen Leben. Metalloxide wurden schon vor langer Zeit aufgrund ihrer unterschiedlichen Farben in Form von mineralischen Erdfarben als Pigmente verwendet^[164] und finden heutzutage häufig Verwendung in hochtemperaturbeständigen keramischen Werkstoffen.^[165] Metallsulfide sind in der Natur als Erze ebenfalls schon lange bekannt und werden aufgrund ihrer hohen Beständigkeit gegenüber Druck, Temperatur und Reibung häufig als Schmierstoff verwendet.^[105,106] Metalloxidische Materialien sind im heutigen Alltag zahlenmäßig deutlich häufiger vertreten als metallsulfidische Materialien. Dies liegt daran, dass Sauerstoff das auf der Erde das am häufigsten vorkommende Element ist (die Erdatmosphäre enthält ca. 20,1 Vol-% O₂) und in riesigen Mengen in den Weltmeeren in Form von Wasser und in zahlreichen Mineralien gebunden ist.^[166] Um diesen Unterschied genauer zu verifizieren werden im Folgenden die einzelnen Elemente und deren Verbindungen genauer analysiert.

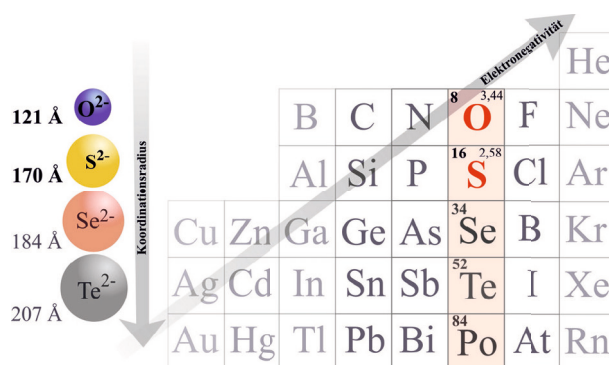


Abbildung 2.3: Vergleich von Sauerstoff und Schwefel und deren Trends im PSE.^[167,168]

Sauerstoff und Schwefel sind beides Elemente aus der sechsten Hauptgruppe (Chalkogene) des Periodensystems (PSE), jedoch unterscheidet sich die Chemie des Sauerstoff charakteristisch von der Chemie seines schwereren Homologen Schwefels. Sauerstoff ist in seinem elementaren Zustand ein farbloses Gas, während Schwefel ein gelber Feststoff ist. Schwefel besitzt eine geringere Tendenz π -Bindungen auszubilden als Sauerstoff. So kommt Sauerstoff elementar als Dimer mit einer Sauerstoff-Sauerstoff-Doppelbindung (O₂) in der Natur

vor, im Gegensatz dazu existiert elementarer Schwefel als achtegliedriger Ring (S_8), in der jedes Schwefelatom zwei Einfachbindungen zu zwei unterschiedlichen Schwefelatomen besitzt. Schwefel kann im Vergleich zum Sauerstoff deutlich höhere Koordinationszahlen ausbilden (z.B. OF_2 versus SF_6). Betrachtet man das Redox-Verhalten beider Elemente, so werden für das thermisch sehr stabile Sauerstoff relativ hohe Reaktionstemperaturen benötigt. Häufig verlaufen diese Reaktionen unter einer erheblichen Energieabgabe (Beispiel „Knallgasprobe“). Im Gegensatz dazu reagiert Schwefel schon bei mäßigen Temperaturen mit vielen Metallen und Nichtmetallen.^[148] Die Chalkogene werden im Allgemeinen nach dem *HSAB - Prinzip*^[169,170] als „weiche“ Elemente eingestuft. Eine Sonderstellung besitzt Sauerstoff als typisches Kopfelement, welcher innerhalb der Chalkogene nach dem *HSAB - Prinzip* als „hart“ eingestuft wird und vorzugsweise mit den Alkali- und Erdalkalimetallen sowie den frühen Übergangsmetallen Verbindungen eingeht. Die gesonderte Position des Sauerstoffs innerhalb der sechsten Hauptgruppe (Abbildung 2.3) ist seiner hohen Elektronegativität (EN) zu schulden (EN (O) : 3,44; EN (S) : 2,58),^[171] die mit der hohen Ionisierungsenergie und dem kleinen Ionenradius einhergeht.^[172] Die 3p Orbitale des Schwefels sind aufgrund einer zusätzlichen Schale größer als die 2p Orbitale des Sauerstoffs, besitzen aber auf einer flächenmäßig größeren Elektronenwolke die selbe Anzahl an Elektronen. Damit ist das Verhältnis von Ladung zu Volumen beim Schwefel kleiner als beim Sauerstoff. Demzufolge ist Schwefel ein „weiches“ und Sauerstoff ein „hartes“ Donoratom.^[173] Die empirischen Kristallradien bieten einen Ansatzpunkt bei der Erklärung von physikalischen Eigenschaften und bei der Kalkulation von Bindungslängen innerhalb einer Verbindung.

Metallthiolate und -thiophenolat	Anzahl untersuchter Verbindungen ^[a]		Metallalkoholate und -phenolat
Me—S—M ca. 1,3 - 3,8 Å	ca. 3000	> 3800	M—O—Me ca. 1,2 - 4,3 Å
Et—S—M ca. 1,7 - 4,5 Å	ca. 1600	> 3500	M—O—Et ca. 1,2 - 2,2 Å
Ph—S—M ca. 1,7 - 4,5 Å	ca. 2500	> 3800	M—O—Ph ca. 1,3 - 2,6 Å

Abbildung 2.4: Vergleich der Metall-Sauerstoff- und Metall-Schwefel-Bindungslängen von Metallthiolat / -thiophenolaten und Metallalkoholaten / -phenolaten.
^[a]Suche über ConQuest (CCDC Datenbank), Zugriffsdatum 10.01.2020.

Von 1930 bis Ende 1970 stellten unter anderem Goldschmidt^[174], Pauling^[171] Shannon und Prewitt^[167] umfangreiche Untersuchungen an, die sich in erster Line mit den Ionen- und Koordinationsradien von Oxid- und Fluoridverbindungen beschäftigten. Diese Ergebnisse waren jedoch aufgrund der deutlich geringen Elektronegativität von S^{2-} im Vergleich zu O^{2-} kaum auf entsprechende Sulfidverbindungen übertragbar. Aus der geringeren

Elektronegativität resultiert eine größere Kovalenz und dadurch müsste es zu einer Verkürzung der M-S Bindung im Vergleich zur M-O Bindung (M = Metall) kommen.^[168,175,176] Zu den Ionen- oder Koordinationsradien von sulfidischen Verbindungen sowie einer systematischen Untersuchung von Sulfid-Bindungslängen sind deutlich weniger Untersuchungen im Vergleich zu den oxidischen Verbindungen angestellt und publiziert worden. Gründe dafür sind unter anderem der Kovalenz-Effekt, die höhere Elektronendelokalisierung und die Tatsache, dass bis heute deutlich weniger M-S Verbindungen im Vergleich zu M-O Verbindungen bekannt sind (siehe Abbildung 2.4). In Abbildung 2.4 sind die Metallalkoholate / -phenolate Bindungen im Vergleich zu den Bindungslängen der Metallthiolate / -thiophenolate dargestellt. Vergleicht man die Bindungslängen der Metallethanolate und Metallphenolate mit den Bindungslängen der Metallthioethanolate und Metallthiophenolate ist der zuvor angesprochene Trend der größeren Bindungslängen in M-S-Verbindungen erkennbar. Vergleicht man jedoch die Metallmethanolat Bindungen mit den Metallthiomethanolat Bindungen erhält man das gegensätzliche Ergebnis. Die Bindungslängen der M-O-Me Verbindungen sind länger als die M-S-Me Bindungen. Dieses Ergebnis spiegelt deutlich die Tatsache wieder, dass die Bindungslängen in M-O-R und M-S-R (R = alkyl oder phenyl) Verbindungen nicht einfach aufgrund ihrer Stellung im PSE allgemein vergleichbar sind. Betrachtet man die Bindungslängen der Metalloxide im Vergleich zu denen in Metallsulfiden (Abbildung 2.5) wird die Diskrepanz in der Anzahl der untersuchten Verbindungen mehr verdeutlicht (Abbildung 2.5). Es sind rund eine Zehnerpotenz mehr Metalloxide bekannt als Metallsulfide. Der Trend in den Bindungslängen zwischen Metalloxiden und -sulfiden stimmt mit den zuvor aufgeführten Trends im PSE überein. Die betrachteten Metallsulfide besitzen eine geringere Bindungslänge als die aufgeführten Metalloxide. Demnach kann für die Metallsulfide und Metalloxide die von Goldschmidt,^[174] Pauling,^[171] Shannon und Prewitt^[167] durchgeführten Untersuchungen über Ionen- und Koordinationsradien der kürzeren Bindungslänge in Metallsulfiden im Vergleich zu Metalloxiden bestätigt werden.

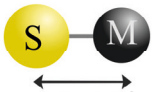
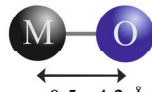
Metallsulfide	Anzahl untersuchter Verbindungen ^[a, b]		Metalloxide
 ca. 1,8 - 4,5 Å	~ 30.000 ^[a] ~ 30.000 ^[b] ~ 60.000	> 190.000 ^[a] ~ 5.000 ^[b] > 195.000	 ca. 0,5 - 4,2 Å

Abbildung 2.5: Vergleich der Metall-Sauerstoff- und Metall-Schwefel-Bindungslängen Metalloxiden und Metallsulfiden. ^[a]Suche der M-O und M-S Bindungslängen über ConQuest (CCDC Datenbank), Zugriffsdatum 10.01.2020, ^[b] Suche von Metalloxiden und -sulfiden (nur Verbindungen der Atome M-O oder M-S in Suche berücksichtigt) über ICSD (Datenbank für anorganische Kristallstrukturen), Zugriffsdatum 12.02.2020).

Für die bekannten Metallkomplexe setzt sich jedoch kein eindeutiger Trend ab. Die Bindungslängen sind in Komplexen deutlich stärker von sterischen und elektronischen Eigenschaften der einzelnen Substituenten beeinflusst und variieren daher für eine allgemeine

Vereinheitlichung in den einzelnen Verbindungen zu stark.

2.3 Konzept eines Single-Source-Präkursors

Die Herstellung qualitativ hochwertiger Materialien mit definierter Zusammensetzung und Schichtdicke mittels Gasphasenabscheidungsmethoden stellt hohe Ansprüche an die molekularen Vorstufen. Die Auswahl geeigneter Vorstufenmolekle wird durch einige generelle Charakteristiken dominiert, wie der Stabilität bei Raumtemperatur, eine saubere Zersetzung in der Reaktionszone, ausreichende Verfügbarkeit des Präkursors in angemessener Reinheit, sowie genügende Stabilität in der Gasphase, damit der Transport zur Reaktionszone garantiert werden kann.^[177] Klassisch werden in kommerziellen CVD Prozessen kinetisch inerte Präkursorverbindungen eingesetzt, die aufgrund hoher Aktivierungsenergien hohe Prozesstemperaturen benötigen.^[142] Diese liegen meist nahe am thermodynamischen Gleichgewicht und beschränken die Produktbildung auf thermodynamisch stabile Phasen. Oft verwendete Präkursoren stellen z.B. die Metallhalogenide, -carbonyle, -hydride oder metallorganische Verbindungen dar. Synthetisierte molekulare Vorstufen, wie z.B. Metall-Chalkogenid Komplexe, sogenannte Single-Source-Präkursoren (SSP), besitzen gegenüber den herkömmlichen-Präkursoren wie Halogenen, Oxiden oder Thiometallaten einige Vorteile aufgrund ihrer hohen Reinheit, guten Löslichkeit und ihrer Flüchtigkeit.^[177] Ein Single-Source-Präkursor definiert eine molekulare Vorstufe, in welcher bereits die für die Bildung des gewünschten Zielmaterials relevanten Elemente und Bindungen vorgeformt sind. Diese SSPs weisen eine große strukturelle und stoffliche Vielfalt auf. Sie gewährleisten durch den synthetischen Zugang eine hohe Reinheit, minimieren Verunreinigungen des Zielmaterials und die Bildung von unkontrollierte Nebenprodukten. Bereits vorgefertigte Bindungen innerhalb der molekularen Vorstufe, im Vergleich zu Mehrkomponenten-Systemen (Multi-Source-Präkursoren), benötigen nur eine und oftmals niedrigere Kristallisationstemperatur.^[177] Zusätzlich kann durch die Verwendung eines Single-Source-Präkursors auf giftige oder korrosive Co-Reaktanten (NH₃, H₂S) verzichtet werden und dadurch die Produktion von ungesunden oder sogar giftigen Nebenprodukte (z.B. H₂S oder CO) während des Zersetzungsprozesses auf der heißen Substratoberfläche besser kontrolliert werden.^[178] Die kinetische Labilität der molekularen Vorstufe erlaubt niedrigere Aktivierungsenergien während des gesamten Prozesses, die weiter weg vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand liegen und somit auch der Zugang zu metastabilen Phasen möglich ist. Nach bestem Gewissen können zum aktuellen Zeitpunkt nur wenige SSPs für Bildung von TMDCs-Materialien genannt werden.^[111,125,177,179–190]

2.4 Grundlagen der Ligandenkonfiguration

2.4.1 Einfluss der Zhnigkeit eines Liganden auf die Komplexbildung

Als molekulare Vorstufen dienen Koordinationsverbindungen, die aus einem bergangsmetallkation mit kovalent gebundenen Liganden bestehen. Durch die Art und Beschaffenheit des koordinierenden Liganden kann Einfluss auf die Eigenschaften des gebildeten Komplexes genommen werden. Ein Metallzentrum kann, abhängig von der Koordinati-

onszahl, Liganden mono-, bi-, tri-, tetra- oder multidentat an sich koordinieren. Klassische monodentate Liganden sind Alkoholate oder Thiolate, die mit einer geeigneten Metallvorstufe zu dem entsprechenden Metallalkoxid oder Metallthiolat reagieren. Diese Komplexe sind meistens sensitiv gegenüber atmosphärischen Bedingungen.

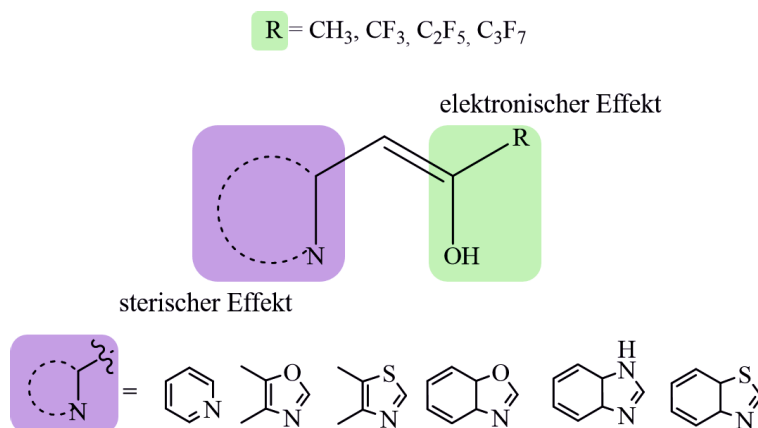


Abbildung 2.6: Ligandensystem der Heteroarylalkenole. ^[196]

Im Arbeitskreis Mathur wurde die Ligandenklasse der bidentaten Heteroarylalkenole eingeführt, die durch Umsetzung mit geeigneten Metallvorstufen in stabilen Metallkomplexen resultieren. ^[191–196] Die Heteroarylalkenole stabilisieren den gebildeten Metallkomplex durch das Zusammenspiel des sterischen und elektronischen Effektes des zyklischen Aryl- und des Alkenol-Restes (Abbildung 2.6). Mit dem angesprochenen N⁺O-Ligandensystem konnten verschiedene Metall oder Metalloxid Materialien zugänglich gemacht werden. ^[191,193,194,197,198] Obwohl einige der Liganden Schwefel enthalten konnten bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt ausschließlich Komplexe mit einer Koordination nur über den Sauerstoff und den Stickstoff an verschiedenste Metallzentren isoliert werden. Eine direkte Metall-Schwefelbindung konnte mit diesem Ligandensystem nicht verwirklicht und somit der molekulare Zugang zu sulfidischen Materialien nicht ermöglicht werden. Weiterführend stellt die Entwicklung eines stabilisierenden Ligandensystems, welches Chalkogenolfunktionen enthält und die Ausbildung von M-X-Bindungen ermöglicht, dar und so einen neuen Zugang zu Chalkogenol-Komplexen bietet. Aus diesem Grund rückte im Arbeitskreis von Herrn Prof. S. Mathur das chelatisierende tridentate XNX Donor-Ligandensysteme (mit X = S, Se) in den Fokus der Koordinationschemie. Chelatisierenden Ligandensysteme weisen häufig ein unvergleichliches Zusammenspiel aus Stabilität und Reaktivität auf. Durch eine systematische Modifikation des verwendeten Liganden oder der Variation des Metallzentrums kann Einfluss auf die Reaktivität und Stabilität dieser Verbindungen sowie des Zielmaterials genommen werden. ^[199,200]

Das literaturbekannte dianionisch tridentate Donor-Ligandensysteme der allgemeinen Formel $\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{X}$, bei denen X = σ -Donor (S, Se) und N = π -Donor ist, ^[201–205] zeigte sich als geeignet für die nachfolgenden Komplexsynthesen (Abbildung 2.7).

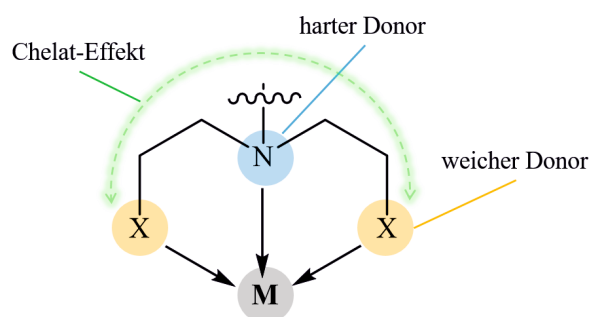


Abbildung 2.7: Weich-hart-weich XNX-Donor-Ligandensystem.

Durch die besondere Koordinationsgeometrie besitzt das Ligandensystem einen stabilisierenden Effekt gegenüber den meisten mono- oder bidentaten Ligandensystemen. Aufgrund der mehrfachen Koordination des Liganden an das selbe Metallzentrum kann die Koordinationsphäre des Metallzentrums kontrolliert werden und gezielte Reaktionen vermieden oder speziell hervorgerufen werden.^[206–208] In dem aufgezeigten Donor-Ligandensystem $X(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{X}$ liegt ein besonderes Zusammenspiel von „harten“ und „weichen“ Donor-Koordinationsstellen vor, durch welches bestimmte Koordinationen und Konfigurationen des Ligandensystems begünstigt werden können.^[170,209,210]

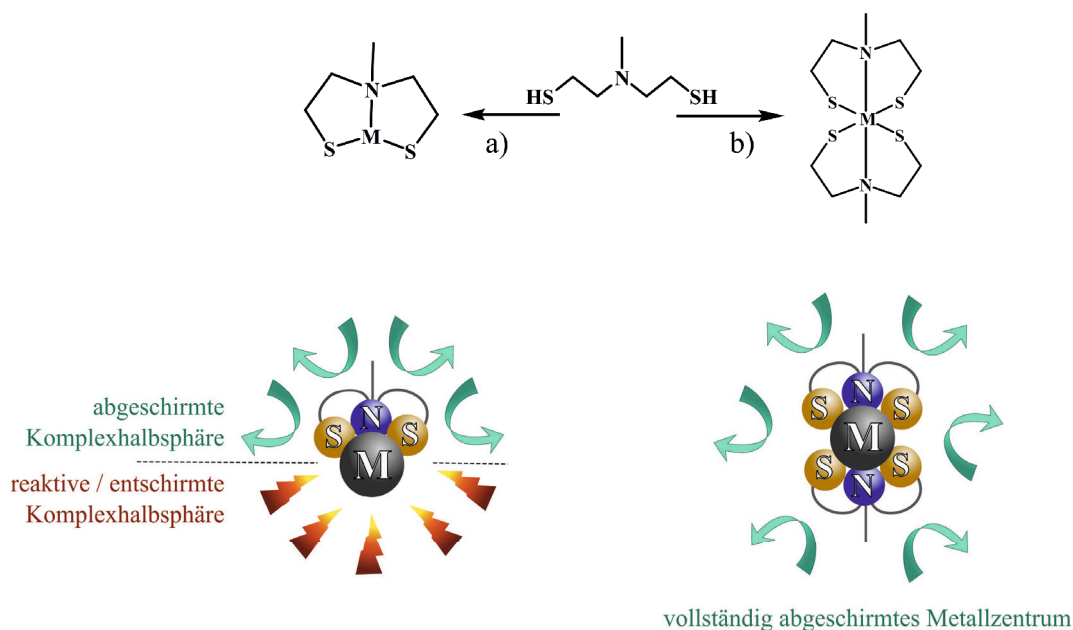


Abbildung 2.8: Einfluss der Koordination des Liganden auf die Reaktivität und Stabilität des gebildeten Komplexes, a) mit der Koordination nur eines Liganden besitzt der Komplex eine reaktive Seite, die z.B. für katalytische Anwendungen genutzt werden kann, b) die *Spiroverbindung* ist mit der Koordination zweier tridentaten Liganden gegen Oxidation / Reduktion abgeschirmt.

XNX-Donor-Ligandensysteme des protonierten Typs $(\text{HXEt})_2\text{NR}$ bilden in der depro-

nierter Form $(\text{-XEt})_2\text{NR}$ (mit $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ und $\text{R} = \text{-methyl, -tert-butyl, -phenyl}$) durch die Chelat-Koordination über beide Chalkogenolfunktionen und das freie Elektronenpaar des Amides je zwei stabile fünfgliedrige Ringe aus (Abbildung 2.8 b).^[206,211] Die resultierten polyzyklischen Verbindungen, bei denen zwei Liganden an ein Zentralatom koordiniert sind, werden *Spiroverbindungen* genannt.^[212–214] Durch den hohen stabilisierenden Effekt dieser Ligandenklasse können (luft-)stabile, monomere Strukturen unterschiedlicher Metallkomplexe synthetisch zugänglich gemacht werden. Das Metallzentrum wird durch die tridentat chelatisierende Koordination zweier Liganden gegen Oxidation ($\text{M}^{\text{IV}} \rightarrow \text{M}^{\text{V}}, \text{M}^{\text{IV}}$) oder Reduktion ($\text{M}^{\text{IV}} \rightarrow \text{M}^{\text{II}}, \text{M}^0$) abgeschirmt und die Koordinationsphäre vollständig abgesättigt (Abbildung 2.8 b). Mit diesem XNX-Ligandensystem sind nach bestem Gewissen bis heute nur Koordinationsverbindungen der Metalle Technetium^[215,216], Rhenium^[215,217], Quecksilber^[218], Wolfram, Molybdän,^[125] Zinn,^[219–221] Arsen, Antimon und Bismut^[222] bekannt. Bei der Koordination nur eines Ligandensystems an ein Metallzentrum kommt es zur Ausbildung von monomeren Komplexen, bei denen durch den tridentat chelatisierenden Ligand nur eine Komplexseite abgeschirmt und gegen weitere Reaktionen geschützt ist, während die andere Komplexseite entschirmt wird und für weitere Reaktionen (z.B. Oxidation oder Reduktion) zur Verfügung steht (Abbildung 2.8a). Diese Systeme werden aufgrund ihrer hohen Selektivität und lokalen Reaktivität unter anderem in katalytischen Reaktionen eingesetzt.^[208,223] In Abbildung 2.9 sind einige der bereits publizierten Komplexverbindungen mit dem XNX-Ligandensystem aufgeführt.

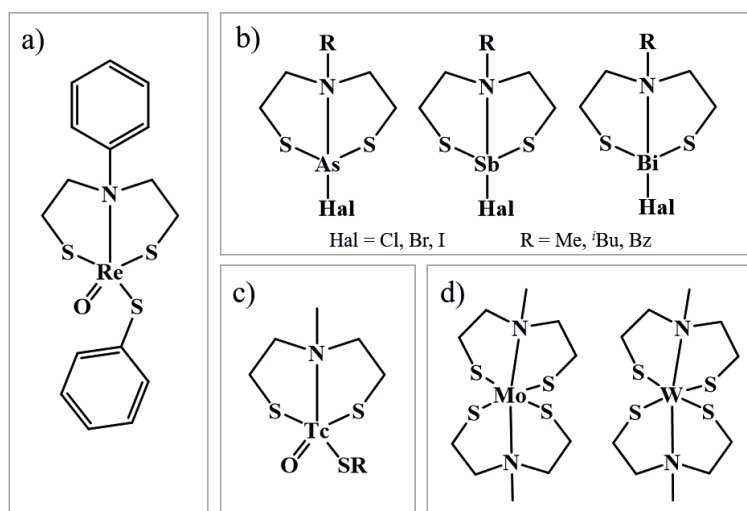


Abbildung 2.9: Publierte Verbindungen mit dem XNX-Ligandensystem a) $\text{ReO}(\text{SN}(\text{Ph})\text{S})(\text{SPh})$ ^[217], b) $\text{Hal-M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$ ^[222], c) $[\text{TcO}(\text{SN}(\text{R})\text{S})(\text{SNX}_2)]$ ($\text{R} = \text{Me, Pr, Bn, Et}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$)^[215] und d) links: Bis- $\eta^3(2,2'$ -(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Molybdän(IV), $[\text{Mo}(\text{SETN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ und rechts: Bis- $\eta^3(2,2'$ -(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Wolfram(IV), $[\text{W}(\text{SETN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$.^[125]

3 Motivation und Zielsetzung

Das Interesse an anorganischen 2D Materialien nimmt durch ihren Einsatz in (opto)elektronischen Bereichen im alltäglichen Leben fortwährend zu. Die einzigartigen Eigenschaften von monolagigen 2D Materialien sind Gegenstand der aktuellen und zukünftigen Forschung. Die bekanntesten Vertreter dieser Materialklasse sind Molybdändisulfid MoS_2 und Wolframdisulfid WS_2 . Im Vergleich zur indirekten Bandlücke im ‚Bulk‘-Material besitzen die Einzellagen dieser Metallsulfiden eine direkte Bandlücke zwischen 1,5 und 2,1 eV, die sie interessant für die Anwendung in optischen Bereichen sowie für die Energiespeicherung und Energiegewinnung macht. Durch ihre erweiterbare Bandlücke und den herausragenden Eigenschaften unter anderem in der Photolumineszenz-Spektroskopie, in Feldeffekttransistoren, der Gassensorik sowie im Zusammenspiel mit ihrer hohen mechanischen Stabilität genießen MX_2 Einzellagen ein hohes Interesse an Anwendungen in technischen Bereichen. Dieses zunehmenden technologischen Anwendungen sind der Fähigkeit geschuldet immer neue chemische und physikalische Eigenschaften in das Material einbringen zu können. Dadurch steht die Entwicklung von neuen Synthesewegen und Prozessen für die Herstellung von funktionalisierten MS_2 (M = (Übergangs)metall) Materialien im stetigen Interesse der Materialforschung. Etablierte Syntheserouten für die Herstellung monolagigen chalcogenidbasierter Materialien gehen meist von der Exolierung des ‚Bulk‘-Materials oder der Verwendungen von Multisource-Systemen aus, was für eine großflächige und phasenreine Bereitstellung des Materials meist nur ungenügende Ergebnisse liefert. Aufgrund der hohen (Oberflächen-)Energie von großflächigen 2D Monolagenmaterialien stellt die Instabilität und die mangelnde Kontrolle über die gezielte Herstellung der Monolagen die Wissenschaftler kontinuierlich vor enorme Herausforderungen. Die Entwicklung von stabilen, geringer dimensional Zwischenstufen kann, durch die Entwicklung von geeigneten Single-Source-Präkursoren (SSP), homogene Einzellagen von 2D Materialien liefern. In der Literatur sind nur wenige molekulare Vorstufen für die gezielte Zersetzung zu chalcogenidbasierten 2D Materialien bekannt. Diese vorherrschende Diskrepanz aus unzureichenden Vorstufen und der großen Nachfrage an homogenen monolagigen 2D Materialien bildete die Motivation dieser Arbeit. Über eine synthetische Route sollen die gewünschten Materialien nach einem allgemeinen Syntheseprotokoll für die Entwicklung geeigneter SSP ökonomisch effizienter und nachhaltiger zugänglich gemacht werden. Dafür soll, ergänzend zu dem im Arbeitskreis *Mathur* etablierten Ligandensystem der Heteroarylakenolate für die erfolgreiche Herstellung von molekularen Vorstufen für metallische oder metalloxidische Materialien, ein Ligandensystem für einen direkten Zugang zu Metallchalcogeniden entwickelt werden. Mit diesem maßgeschneiderten Ligandensystem sollen neue Metallchalcogenid SSP mit vorgeformten Metallchalcogenid-Bindungen entwickelt und vollständig charakterisiert werden, sodass durch diese Komplexe ein besseres Verständnis für die materialorientierte Zersetzung ermöglicht wird. Die hergestellten Präkursoren sollen, je nach ihren spezifischen Eigenschaften, in unterschiedlichen Zersetzungsverfahren auf die erfolgrei-

che Bildung von MX_2 Materialien hin getestet werden. Im einzelnen beinhalten die für die vorliegende Arbeit gesetzten Ziele vier Hauptbestandteile (Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Zwischenziele (Liganden-Design, Präkursor-Entwicklung, Charakterisierung bis hin zur Zersetzung zum Material) der Arbeit.

Der erste Schritt beinhaltet das konzeptionelle Design eines oder mehrerer geeigneter Liganden, die als Chalkogenidquelle fungieren und koordinativ an ein gewähltes Metallzentrum binden würden. Der gewählte Ligand soll aufgrund seiner Beschaffenheit und Eigenschaften den gebildeten Komplex stabilisieren und Polymerisierungsreaktionen des Komplexes unterbinden. Die vorliegenden Elemente und Bindungen innerhalb des Liganden sollen während des Zersetzungsprozesses des Komplexes keine Konkurrenzreaktionen zu dem gewünschten chalkogenidhaltigen Material begünstigen, sodass eine definierte und saubere Zersetzung gewährleistet werden kann. Die Präkursor-Entwicklung stellt den zweiten großen Schritt der Zielsetzung dieser Arbeit dar. Aus geeigneten Metallvorstufen im Zusammenspiel mit dem gewählten Ligand soll ein allgemeines Protokoll für angemessen stabile Metallchalkogenid-Komplexe mit bereits vorgeformter Metall-Chalkogenid-Bindung entwickelt werden. Nach diesem Syntheseprotokoll sollen einheitlich verschiedene Komplexe zugänglich gemacht werden, wodurch das Hauptaugenmerk, aufgrund ihrer großen Anwendungsbereiche, auf der Entwicklung von Molybdän- und Wolframchalkogenid-Komplexen liegen soll. Die vollständige Charakterisierung der verwendeten Liganden und hergestellten Komplexe ist der dritte Schritt der Zielsetzung. Durch die Charakterisierung von verwendeten Liganden sollen Einschätzungen über geeignete Reaktionsbedingungen und Reaktionspartner im Vorfeld getroffen werden können, um möglichst vollständige Umsetzungen in der Komplexsynthese erreichen zu können. Umfangreiche Charakterisierungen der isolierten Metallkomplexe sollen ein besonderes Verständnis der SSP im Hinblick auf spezifische Eigenschaften, wie thermische Stabilität, Empfindlichkeit gegenüber Oxidationen, Löslichkeit und Flüchtigkeit unter vermindertem Druck, liefern. Die aus den ersten drei Zielsetzungselementen erhaltenen

Erfahrungen und Kenntnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der synthetisierten Präkursoren, sollen im letzten Element für die Zersetzung zum Material eine bessere Abschätzung für die speziellen Zersetzungsparametern jedes Komplexes ermöglichen. Mit diesen Informationen soll eine ökonomisch effizientere und zielorientierte Zersetzung durch unterschiedliche Methoden, wie z.B. der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), thermische Zersetzung unter atmosphärischen Bedingungen oder der mikrowellen unterstützten Solvothermalsynthese, ermöglicht und so ein neuer molekularer Zugang zu 2D Materialien geliefert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese und Charakterisierung des Ligandensystems

4.1.1 Tridentates Ligandensystem der allgemeinen Formel (HXEt)₂NR (I-a: X = S und R = methyl, II-a: X = Se und R = methyl, I-b: X = S und R = *tert*-butyl, I-c: X = S und R = phenyl) und deren dimeren Ringstrukturen

Für den synthetischen Zugang zu 2D Materialien durch molekulare Vorstufen wurde die Liganden-Bibliothek des XN(R)X-Donor-Ligandensystem (X = Chalkogenol -SH, -SeH und R = -methyl, -*tert*-butyl, -phenyl) bereitgestellt, die schon seit einigen Jahren literaturbekannten Syntheserouten wurden angepasst und für die in dieser Arbeit angestellten Anwendungen weiter optimiert. In Abbildung 4.1 ist eine allgemeine Übersicht der durchgeführten Ligandensynthesen dargestellt.

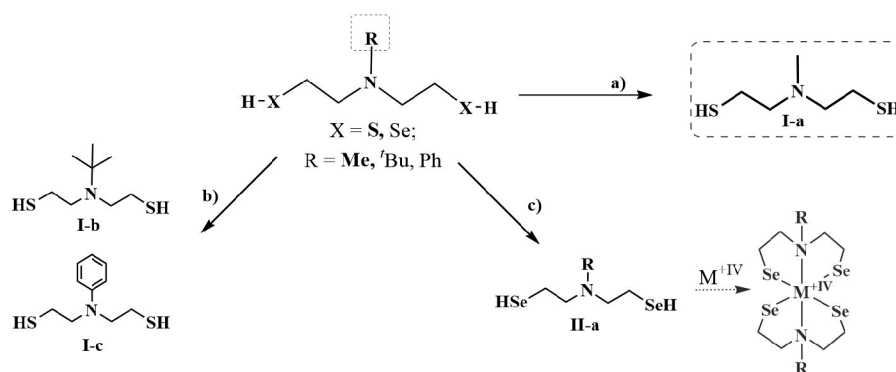


Abbildung 4.1: Reaktionsübersicht des XNX-Ligandensystems (X=S, Se). a) Synthese des Liganden (HSEt)₂NMe I-a, b) Variation des sterischen Anspruchs am verbrückenden Amin, c) Synthese des Selenolderivats mit möglicher Metallkomplexierung.

Durch den systematischen Austausch der Chalkogenol-Funktion sowie der Variation des sterischen Anspruchs am verbrückendenamins wird eine Reihe an organischen Chelatverbindungen mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften bereitgestellt. Die Synthese des Ligandensystems geht meist von N-Alkyl-diethanolamin oder N-Phenyl-diethanolamin aus, was in vorangegangenen Arbeiten schon beschrieben^[215,224–227] und für die vorliegende Arbeit hinsichtlich der Handhabung und Aufarbeitung optimiert wurde. Durch die Überführung der Diol-Funktion in eine geeignetere Abgangsgruppe, das entsprechende Hydrochlorid (**Achtung!** giftiges Intermediat (siehe Kommentar im experimentellen Teil)), die durch die Zugabe einer Chalkogenol-Quelle und anschließender alkalischer Aufarbeitung zum entsprechenden Diethanchalkogenolamin umgesetzt werden

konnte und durch Destillation als farbloses flüssige Produkt isoliert wurde (Abbildung 4.2 a). Der Selenol-Ligand **II-a** wurde durch eine Austauschreaktion des Hydrochlorids mit dem in-situ hergestellten NaHSe und anschließender alkalischer Aufarbeitung hergestellt (Abbildung 4.2 b). Nachfolgende Destillation führte zum gelben öligen Produkt, aus dem nach einigen Tagen gelbe Kristalle der dimeren Ringstruktur $((\text{SeEt})_2\text{NMe})_2$ isoliert (**II-rA**) und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten (Abbildung 4.4). Im Rahmen des aufgeführten Ligandensystems konnten dimere Ringstrukturen $((\text{XEt})_2\text{NR})_2$, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$, $\text{R} = \text{methyl, tert-butyl, phenyl}$ der jeweiligen Liganden) isoliert und charakterisiert werden (Abbildung 4.2 b). Die synthetisierten Liganden sowie die Dimere wurden mit einer Kombination aus 1D- und 2D-NMR spektroskopischen Untersuchungen (^1H , ^{13}C , $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMBC) analysiert. Die rigide Molekülstruktur des isolierten Kristalls **II-rA** $((\text{SeEt})_2\text{NMe})_2$ im Festkörper kann durch NMR spektroskopischen Untersuchungen auch in Lösung bestätigt werden (Abbildung 4.3 a). Im aufgenommenen ^1H -NMR Spektrum sind drei chemisch inäquivalente Proton-Signale zu erkennen. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2,34 ppm ist der Methylgruppe am verbrückenden Amin zuzuordnen. Die beiden Tripplets bei einer chemischen Verschiebung von 2,79 und 3,14 ppm gehören zu den Protonen der beiden Ethanthiol-Ketten. Das Protonenspektrum des Se-Liganden weist in Summe 11 Protonen auf, die in einem integrativen Verhältnis von 3:4:4 zueinander stehen (Abbildung 4.3). Der vorliegende Dacheffekt der beiden Tripplets ist ein Resultat der eingeschränkten Drehbarkeit um die CH_2 -Achse und bestätigt die in Lösung vorliegende rigide Ringstruktur der Selen-Verbindung, die vergleichbar der aufgezeigten Molekülstruktur im Festkörper ist (Abbildung 4.4). Aufgrund des sterischen Anspruchs der Methyl-Funktionen und der freien Elektronenpaare des Selen ordnet sich die Ringstruktur des Ligandendimers in einer mehrfach gewinkelten zick-zack-Anordnung an (Abbildung 4.3, Molekülstruktur von **II-rA**). In der Literatur ist bekannt, dass Chalkogenole und besonders Selenolverbindungen eine hohe Tendenz zur Ausbildung von Chalkogenid-Chalkogenid-Bindungen unter Einfluss von UV Licht, durch pH-Wertänderung oder durch Substituendeneinfluss besitzen, die meist in der Ausbildung von Ringen oder oligomeren Strukturen resultieren.^[228–232] Die äußerst bevorzugte oxidative Chalkogenid-Bindungsbildung der Chalkogenole kann durch reduktive Bindungsöffnungsreaktionen unter Einsatz von z.B. LiAlH_4 oder Zn / NaOH gezielt wieder geöffnet werden. Eine weitere Methode zur reduktiven Bindungsöffnung ist die Behandlung des Dichalkogenides mit Zink im sauren Medium oder durch den Einsatz von Hydrazin.^[230,233,234] Durch diesen Prozess entstehen reaktive Spezies, die in-situ mit geeigneten Metallvorstufen zu Metallchalkogenid-Komplexen umgesetzt werden können.^[231–234] Die gezielte Synthese von dimeren Selenol-Verbindungen mit anschließender reduktiver Bindungsöffnung und in-situ durchgeführten Komplexreaktionen bietet einen Zugang zu Metallselenid-Komplexen als molekulare Vorstufe für selenidhaltige 2D Materialien. Aus monomeren Thiol-Verbindungen können durch Oxidation dimere oder oligomere Verbindungen gebildet werden, die durch einen Farbumschlag von farblos nach blass gelb bereits optisch identifiziert werden können.^[232,234] Ebenso ist bekannt, dass Dithiolliganden unter speziellen Bedingungen redox-aktiv sind.^[235–237]

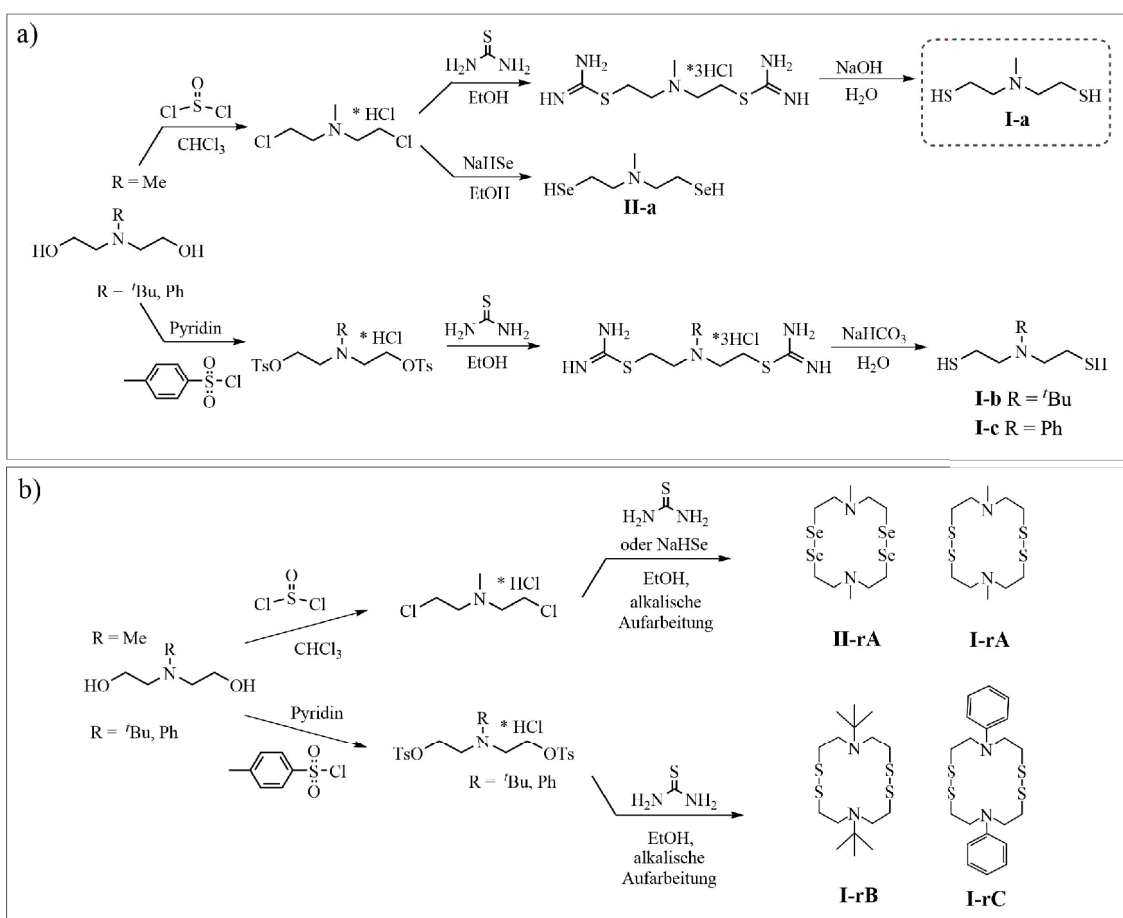


Abbildung 4.2: Schematische Ligandensynthese a) des $XN(R)X$ -Donor-Ligandensystems mit $X = \text{Chalkogenol } -\text{SH}, -\text{SeH}$ und $R = \text{-methyl, } tert\text{-butyl und -phenyl}$ (**I-a**, **I-b**, **I-c**, **II-a**) und b) Darstellung der dimeren Ringstrukturen (**I-rA**, **II-rA**, **I-rB**, **I-rC**).

Das heißt, sie können, abhängig von den Reaktionsbedingungen und -partnern, sowohl als Reduktionsmittel wie auch als Oxidationsmittel wirken. Die Untersuchungen der Ligandenbibliothek der Thiol-Liganden (**I-a**, **I-rA**, **I-rB** und **I-rC**) zeigen, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten am verbrückenden Amin einen maßgeblichen Einfluss auf die Dimerisierungstendenz der synthetisierten Dithiol-Verbindungen haben. Dieser äußerst dominante sterische Effekt ist eine Begründung dafür, dass die Isolation monomeren, offenkettigen Dithiol-Strukturen fast ausschließlich mit sterisch anspruchsloseren Substituenten ($R = \text{H, Me, Et, EtSH}$) bekannt ist (Abbildung 4.2).^[225]

Deutlich zu erkennen ist dieser Einfluss bei dem $SN(R)S$ -Ligandensystem mit einem Phenyl-Substituenten für welche eine Isolation von offenkettigen Strukturen nicht bekannt ist. Aufgrund der hohen Reaktivität des synthetisierten Ligand (HSEt_2NPh) und der ausgeprägten Dimerisierung kann die Koordination an ein Metallzentrum ausschließlich durch in-situ Umsetzungen erfolgen.^[227,238] So sind für die Thiol-Verbindungen mit einem *tert*-Butyl- bzw. mit einem Phenyl-Rest am Amin des Ligandensystems meist dimere

Ringstrukturen zu erwarten.

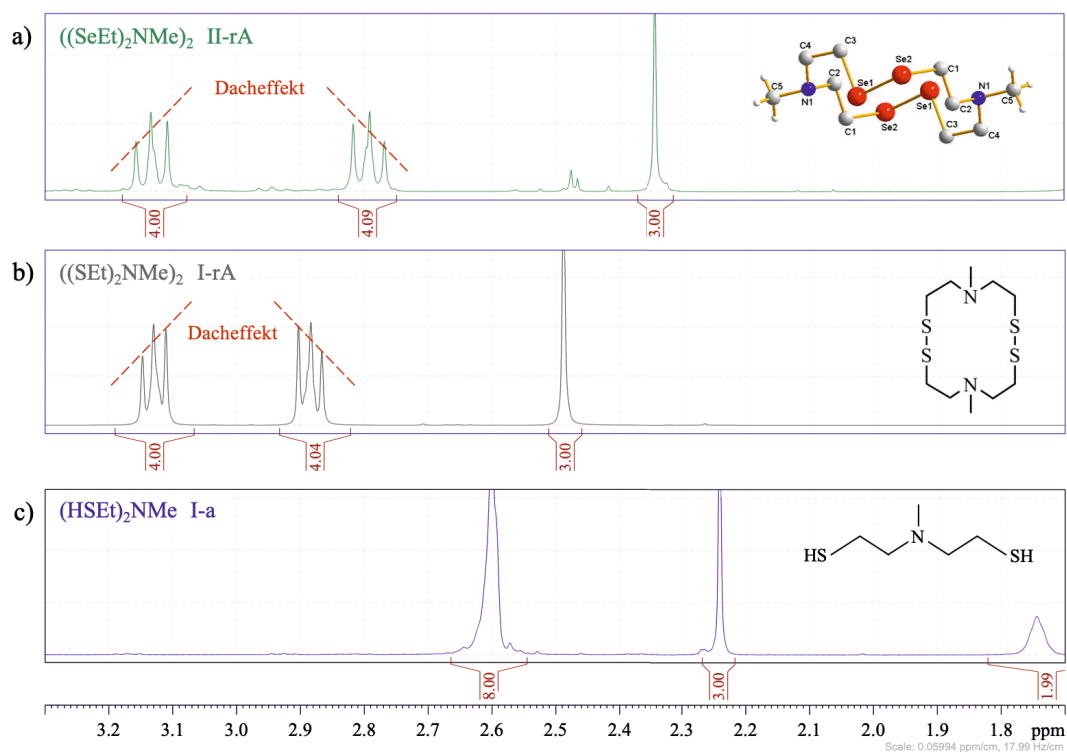


Abbildung 4.3: a) ^1H -NMR Spektrum (RT, 300MHz, CDCl_3) von den dimeren Ringstrukturen **II-rA** (Einsatz: Darstellung der Molekülstruktur (zick-zack Kronenform)) und b) des **I-rA**, sowie zum Vergleich das c) ^1H -NMR Spektrum des monomeren offenkettigen Liganden **I-a**. Die ^1H -NMR Spektren der Verbindungen **I-rB** und **I-rC** sind im Anhang (Abbildung 9.2) aufgeführt.

Die ^1H -NMR Spektren von **I-rA**, **I-rB**, **I-rC** und **II-rA** lassen sich durch ähnliche Aufspaltung der Protonensignale gut untereinander vergleichen und entsprechen dem Protonenspektrum der dimeren Ringstruktur von **II-rA**. Aufgrund der angestellten NMR Studien können für die Thiolat-Verbindungen **I-rA**, **I-rB** und **I-rC** ähnliche Molekülstrukturen wie bei **II-rA** erwartet werden. In Abbildung 4.3 b, c sind die Protonenspektren Selen-Ringverbindung **II-rA**, die Ringstruktur **I-rA** und das Protonenspektrum des offenkettigen Liganden **I-a** dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Aufspaltung in zwei Triplet-Signale mit einem Dacheffekt der Ethanthiol-Protonensignale von **I-rA** mit den CH_2 -Protonensignalen von **II-rA** vergleichbar sind und sich gegenüber der CH_2 -Protonen-Resonanzen der offenkettigen Struktur von **I-a** unterscheiden. Die charakteristische Aufspaltung der Ethanthiol-Ketten mit dem jeweiligen Dacheffekt, resultierend aus der eingeschränkte Drehbarkeit der CH_2 -Ketten, charakterisiert die dimeren Ringstrukturen des Ligandensystems XNX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; **I-rA**, **II-rA** (und **I-rB**, **I-rC** siehe Abbildung 9.2 im Anhang)). Genau wie für **II-rA** sind für **I-rA** und **I-rB** drei, für **I-rC** vier, chemisch inäquivalente Protonensignale bei unterschiedlicher chemischer Verschiebung zu erkennen.

Das integrative Verhältnis der Protonen von 3:4:4 für **I-rA**, 9:4:4 für **I-rB** und 4:4:2:3 für **I-rC** zeigt deutlich den charakteristischen Dacheffekt der Ethanthiol-Ketten, die immer ein integratives Protonenverhältnis von 4:4 zueinander aufweisen. Das Singulett mit einem Protonenintegral von drei kennzeichnet für **I-rA** die Methylgruppe, für **I-rB** mit einem integrativen Protonenverhältnis von neun die *tert*-Butyl-Gruppe und mit einem integrativen Protonenverhältnis von fünf die Signale der Phenylgruppe für **I-rC**. In Abbildung 4.4 ist die Molekülstruktur der mittels röntgendiffraktometrischer Einkristallstrukturanalyse untersuchten Kristalle von **II-rA** dargestellt (ausgewählte Zellparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt).

Tabelle 4.1: Ausgewählte Zellparameter von **II-rA**.

Komplex: II-rA	
Zellparameter:	
Summenformel	Se ₄ C ₁₀ H ₂₂ N ₂
Molekulargewicht	486,13 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
R(int)	0,1182
R indices (all data)	R1 = 0,0350
	wR2 = 0,0541
goodness of fit on F ²	1,026
Elementarzelle	a = 5,093(1) Å
	b = 13,462(1) Å
	c = 11,652(1) Å
	α = 90°
	β = 93,355(7)°
	γ = 90°
Volumen	797,5(1) Å ³
Z	2

Zu erkennen ist eine über die Selen-Selen-Bindung geschlossene dimere zick-zack Ringanordnung des Liganden. Bei einer eingezeichneten Dreiecksebene durch jeweils beide Selenate und den Stickstoff des verbrückenden Amins wird deutlich, dass sich die Ethanselenat-Ketten jeweils hauptsächlich unterhalb dieser aufgespannten Ebene anordnen (Abbildung 4.4 a). Diese Anordnung resultiert aus dem sterisch Anspruch der freien Elektronenpaare der jeweiligen Selenatome, die stets den größtmöglichen Platz beanspruchen. Das gilt für beide Diselenat verbrückten Ligandenhälften. Die Winkel C3-Se1-Se2 und C1-Se2-Se1 innerhalb der Ringstruktur betragen jeweils ca. 100° und stimmen mit vergleichbaren Komplexverbindungen in der Literatur überein (Bindungswinkel C-Se-Se Literatur: 99,8-104,6°).^[239,240] Beide Hälften des Liganden sind entlang einer Drehsymmetrieachse im Molekülmittelpunkt symmetrisch zueinander angeordnet (Inversionszentrum, grünes Dreieck in Abbildung 4.4 b). Solche symmetrischen Selen-Selen verbrückten Verbindungen sind bereits literaturbekannt und werden dort diskutiert.^[239–242] Die durch die Ringbildung aufgespannten Winkel zwischen Se1-C3-C4 und Se2-C1-C2 belaufen sich auf

rund 110° und sind nur sehr vereinzelt mit Verbindungen aus der Literatur zu vergleichen (Bindungswinkel Se-C-C Literatur: $115,0\text{--}127,6^\circ$).^[243]

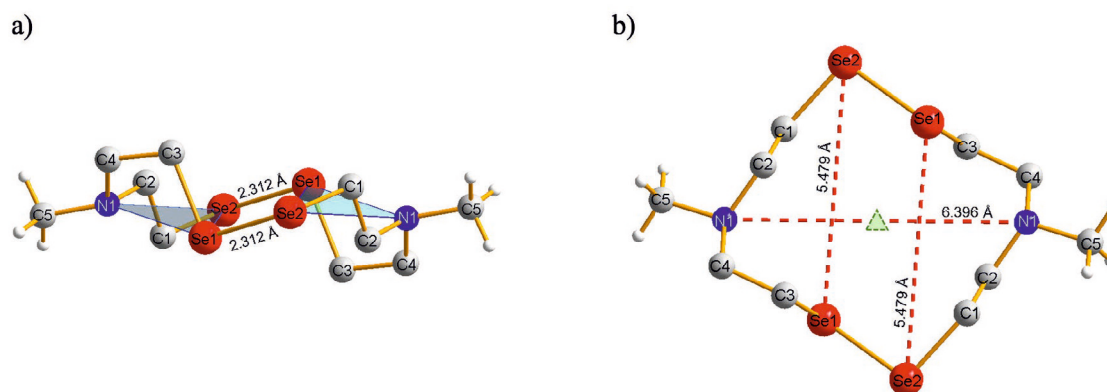
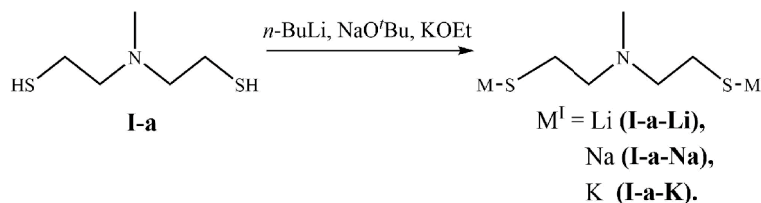


Abbildung 4.4: Darstellung der Molekülstruktur von ((SeEt)₂NMe)₂ II-rA. a) Zick-zack Anordnung des Liganden mit eingezeichneten Se-N-Se Ebenen, b) Abstände der Selenat-Atome und Amin-Stickstoffe zueinander. (Dreieck = Drehsymmetrieachse).

Die Winkel der verbrückenden Amin-Funktionen (C4-N1-C2) betragen jeweils $111,8^\circ$ und sind gut mit Verbindung aus bisherigen Veröffentlichungen vergleichbar (Bindungswinkel C-N-C Literatur: $110,9\text{--}116,0^\circ$).^[240,243] Die Selen-Selen-Abstände sind jeweils ungefähr $2,3\text{ \AA}$ lang und stimmen mit den Beobachtungen in entsprechenden Literaturverbindungen überein (Bindungslänge Se-Se Literatur: $2,29\text{--}2,36\text{ \AA}$), in gleichem Maße stimmen die Kohlenstoff-Selen-Bindungslängen gut mit bereits bekannten Verbindungen überein (Bindungslängen C-Se Literatur: $1,89\text{--}1,94\text{ \AA}$).^[239,243,244] Der Ligand I-a liegt als offenkettige monomere Verbindung vor und unterscheidet sich in seinem Protonen Spektrum deutlich von den vorher beschriebenen Ringstrukturen (Abbildung 4.3 c). Das ¹H-NMR Spektrum weist drei chemische inäquivalente Protonensignale in einem integrativen Verhältnis von 8:3:2 auf. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus entlang der Methyl-Gruppe und durch das Amin, sowie der freien Drehbarkeit um die CH₂-Achse der Ethanthiol-Ketten, fallen die Protonen-Signale der Ethanthiol-Ketten zu einem Multiplett bei einer chemische Verschiebung von $2,62\text{ ppm}$ zusammen (Abbildung 4.3). Die Methylgruppe ist als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $2,24\text{ ppm}$ zu identifizieren und die beiden Thiol-Protonen sind bei $1,74\text{ ppm}$ als verbreitetes Singulett zu finden. Die CH₂ Protonen korrelieren im ¹H¹³C-HSQC NMR Spektrum zu zwei unterschiedlichen Kohlenstoffsignalen bei jeweils einer chemischen Verschiebung von $20,1$ und $61,7\text{ ppm}$. Das hochfeldverschobene Kohlenstoffsignal gehört zum C-Atom direkt am verbrückenden Amin und das tieffeldverschobene Kohlenstoffsignal bei $61,7\text{ ppm}$ ist dem an der Thiofunktion gebundene Kohlenstoffatom zuzuordnen. Die NMR spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit der Literatur überein.^[225,245]

4.1.2 Synthese und Charakterisierung der Alkalimetallderivate des Liganden **I-a** (HSEt)₂NMeAbbildung 4.5: Darstellung der Alkalimetallderivate (**I-a-Li**, **I-a-Na**, **I-a-K**) des Liganden (HSEt)₂NMe **I-a**.

Um die Liganden-Bibliothek weiter auszubauen und zusätzliche Syntheserouten (z.B. Salzmetathese) mit diesem Ligandensystem zugänglich zu machen wurden die Thiol-Protonen systematisch gegen Alkalimetall-Kationen ausgetauscht und so die Alkalimetallderivate des Liganden **I-a** für synthetische Umsetzungen bereit gestellt (Abbildung 4.5). Die Synthese von **I-a-Li** folgt einem einfachen Protokoll, nachdem der Ligand **I-a** unter Kühlung in *n*-Heptan vorgelegt und anschließend mit *n*-BuLi versetzt wurde. Das Produkt wurde als pulveriger farbloser Feststoff isoliert und NMR spektroskopisch analysiert. Die Alkalimetallderivate der Liganden **I-a-Na** und **I-a-K** wurden aus dem entsprechenden Alkoholat mit dem Ligand **I-a** in dem entsprechenden Alkohol hergestellt. Ebenfalls konnten beide Produkte als farbloser pulveriger Feststoff erhalten werden. Die Identifikation der gewünschten Produkte erfolgte durch NMR spektroskopische Untersuchungen (Abbildung 4.6). Bei allen drei Alkalimetallderivaten des Ligandensystems sind drei chemisch inäquivalente, Protonensignale erkennbar. Die einzelnen Spektren der Liganden weisen ein integratives Protonenverhältnis von 4:4:3 auf. Im Vergleich zu dem protonierten Liganden **I-a** ist bei den Alkalimetallderivaten die Aufspaltung der Ethanthiolat-Ketten-Protonen in je zwei Multipletts mit einem integrativen Verhältnis von 4:4 zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass durch den Austausch der Thiol-Protonen gegen die Alkalimetallkationen die freie Drehbarkeit der Protonen der Ethanthiolat-Kette um die CH₂-Achse eingeschränkt wird. Alkalimetallkationen sind schwerer als Protonen, was zu einer verlangsamten Schwingung oder Rotation um die CH₂-Achse führen kann und zu einer Aufspaltung der Protonensignale im ¹H-NMR Spektrum führt. Genau so wie für die Verbindung **I-a** schon zuvor beschrieben, sind die Verbindungen **I-a-Li**, **I-a-Na** und **I-a-K** symmetrisch aufgebaut mit einer Spiegelachse durch die Methylgruppe und das verbrückende Amin. Das hochfeldverschobene Singulett ist in allen drei Fällen der Methylgruppe des jeweiligen Liganden zuzuordnen. Aufgrund des steigenden Ionenradius und der Abnahme der Elektronegativität der drei Alkalimetallkationen kommt es vom Lithium bis zum Kalium zu einer Hochfeldverschiebung der einzelnen Protonensignale. Die Protonen des Lithiumderivat **I-a-Li** genießen die geringste chemische Abschirmung und sind somit am meisten tieffeldverschoben zu identifizieren. Das Kaliumderivat besitzt die am weiteste hochfeldverschobenen Protonensignale. Alle isolierten Alkalimetallderivate sind luftstabil und löslich in den meisten protischen Lösungsmitteln (z.B. H₂O, Alkoholen) und DMSO.

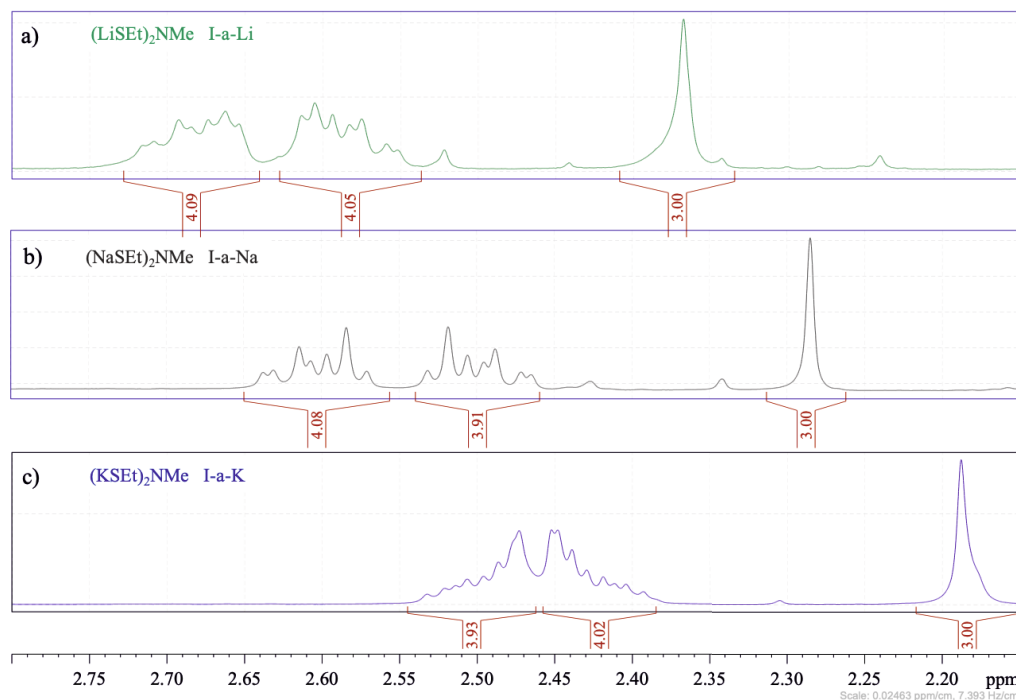


Abbildung 4.6: Vergleich der ^1H -NMR Spektren (RT, 300 MHz, D_2O und Methanol d-4) der Alkalimetallderivat Liganden (**I-a-Li**, **I-a-Na**, **I-a-K**).

Durch ihre luftstabile Natur und gute Löslichkeit in protischen Lösungsmitteln wie Wasser und Alkoholen, nahm das Interesse dieser synthetisierten Verbindungen **I-a-Li**, **I-a-Na** und **I-a-K** als molekulare Vorstufe für Li_2S , Na_2S und K_2S , die als Materialien Anwendungen im Energiespeicherungssektor^[49,246–248] besitzen, stetig zu.

Vor diesem Hintergrund erfolgten thermische Zersetzungsuntersuchungen des synthetisierten Präkursors **I-a-Li** unter Stickstoffatmosphäre (Abbildung 4.7). Zu erkennen ist eine mehrstufige Zersetzung, die nach einem Gesamtmassenverlust von 72% bei 800°C zum kristallinen Li_2S führt wird. Die Zersetzung der molekularen Vorstufe beginnt bereits unterhalb von 100°C und ist bereits bei ca. 350°C nahezu vollendet. Zunächst liegt Li_2S als amorphe Phase vor,^[249,250] die sich durch weitere Temperaturbehandlung bis über 650°C langsam in die kristalline Li_2S -Phase mit gegebener Stöchiometrie umwandelt. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der thermischen Zersetzungsprodukte der Verbindungen **I-a-Li** und **I-a-Na** bis 800°C unter inerten Bedingungen führten zu den entsprechenden phasenreinen und hoch kristallinen Alkalimetallsulfiden (Abbildung 4.8). Durch die angestellten Struktur- und Zersetzungsanalysen erwiesen sich die synthetisierten Verbindungen **I-a-Li**, **I-a-Na** und **I-a-K** als molekulare Vorstufen für Alkalimetallsulfide und stellen damit eine neue Klasse von Single-Source Präkursoren für M_2S ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) Materialien dar.

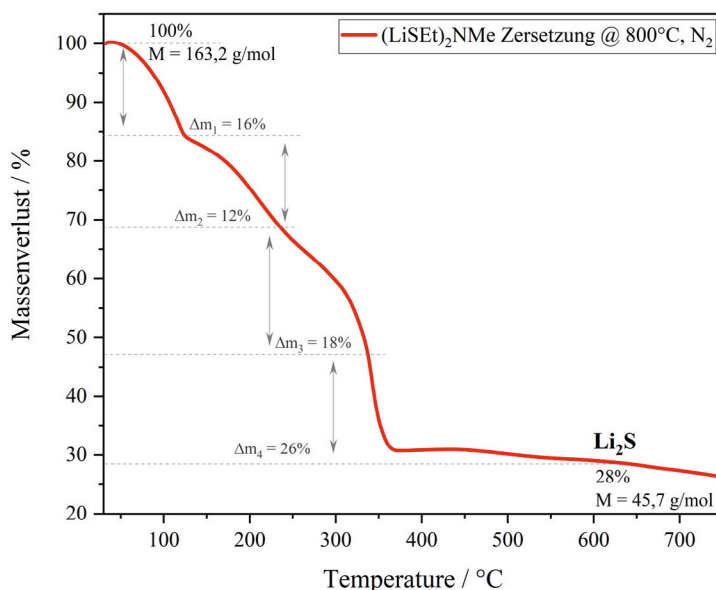


Abbildung 4.7: Thermogravimetrische Zersetzung von $(\text{LiSEt})_2\text{NMe}$ **I-a-Li** bis 800° unter Stickstoffatmosphäre.

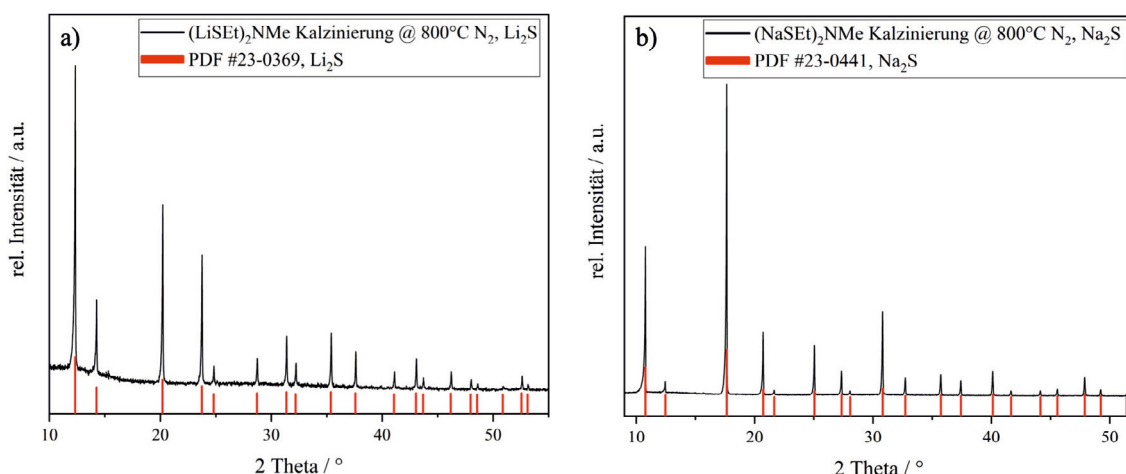


Abbildung 4.8: Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von **I-a-Li** und **I-a-Na** zu a) Li_2S und b) Na_2S mit den entsprechenden Referenzen (PDF#23-0639, Li_2S und PDF#23-0441, Na_2S).

Nach bestem Gewissen sind bis zum aktuellen Zeitpunkt keine synthetisch zugänglichen Koordinationsverbindungen als molekulare Vorstufe für Alkalimetallsulfide in der Fachliteratur bekannt. Gängige Vorstufen für die Materialanwendung von Li_2S z.B. im

Energiespeichungssektor sind unter anderem Li_2SO_4 mit reduzierender Kohlenstoffquelle, ^[251,252] LiO^tBu mit anschließender H_2S Behandlung ^[249] oder feines Zermahlen von grobkörnigem Li_2S . ^[250,251]

4.2 Synthese und Charakterisierung von (Übergangs-) Metall-*bis*-dithiolat-Komplexen

Monomere Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ mit $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Sn}$

Der dianionische Chelat-Ligand $(\text{HSEt})_2\text{NMe}$ kann tridentat, über die beiden Thiolat-Funktionen und das freie Elektronenpaar des Amins, an ein Metallzentrum koordinieren und somit stabile monomere Komplexe synthetisch zugänglich machen. Bei dem eingeführten Ligandensystem ist der Chelateffekt durch seine tridentate Koordinationsmöglichkeit die große Triebkraft für die äußerst schnelle und selektive Reaktion mit einer geeigneten Metallvorstufe zum Komplex.

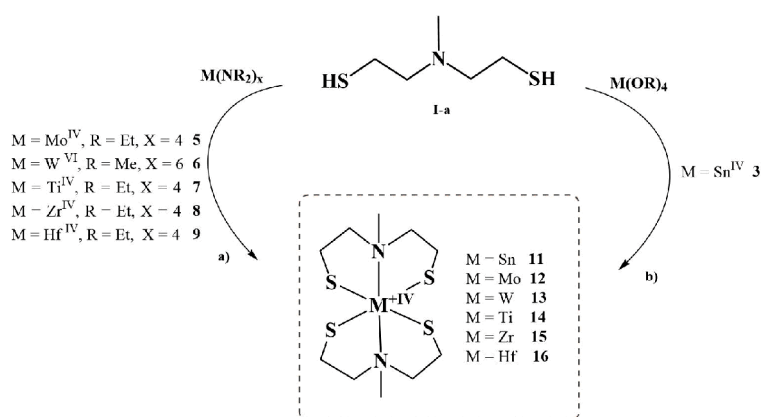


Abbildung 4.9: Darstellung der Metalkomplexe $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ (mit $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Sn}$ 11, Mo 12, W 13, Ti 14, Zr 15 und Hf 16) ausgehend von dem Liganden $(\text{HSEt})_2\text{NMe}$ I-a.

Koordinieren zwei solcher tridentaten Dithiol-Liganden an das selbe Metallzentrum kommt es zur Ausbildung von sogenannten *Spiroverbindungen*, die in je zwei fünfgliedrigen Ringanordnungen pro gebundenen Liganden resultieren (siehe Koordination des Liganden an das Metallzentrum in Abbildung 4.11). Das Metallzentrum wird durch die Anordnung der Ethanthiol-Ketten und der Methylgruppe auf der einen Seite und den freien Elektronenpaaren der Thiolat-Funktionen auf der anderen Komplexseite abgeschirmt und so gegenüber ungewünschte Reaktionen und Oxidation geschützt. Die Koordination von zwei Liganden an ein Metallzentrum führt in den hier betrachteten Komplexen zu einem verzerrt oktaedrisch Koordinationspolyeder (siehe Abbildung 4.9 und Abbildung 4.11). Die einzigartige Koordination des beschriebenen Ligandensystems an eine geeignete Metallvorstufe eröffnet eine neue Klasse von Single-Source Präkursoren für Metaldichal-

4.2 Synthese und Charakterisierung von (Übergangs-) Metall-bis-dithiolat-Komplexen

kogenide. Die gewählten (Übergangs-)Metallvorstufen Zinn(IV) *Tetrakis-tert*-Butoxid^[253] ($[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$) **3**, *Tetrakis*-Diethylamido-Molybdän(IV)^[254] ($[\text{Mo}(\text{NEt}_2)_4]$) **5**, *Hexakis*-Dimethylamido-Wolfram(VI)^[255,256] ($[\text{W}(\text{NMe}_2)_6]$) **6**, *Tetrakis*-Diethylamido-Titan(IV)^[257] ($[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4]$) **7**, *Tetrakis*-Diethylamido-Zirkonium(IV) ($[\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4]$) **8** und *Tetrakis*-Diethylamido-Hafnium(IV)^[258] ($[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$) **9** wurden übereinstimmend mit der Literatur mittels einer Salz-methathesereaktion zwischen dem Lithium-Dialkylamid und dem entsprechende Übergangsmetallchlorid synthetisiert. Die Übergangsmetall-dialkylamide **5-9** und das Metallalkoholat **3** ergeben in organischen Lösungsmittel wie Ethern, Alkanen oder Toluol farbige Lösungen (lila ($[\text{Mo}(\text{NEt}_2)_4]$), orange-rot ($[\text{W}(\text{NMe}_2)_6]$), dunkelrot ($[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4]$), gelblich ($[\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4]$), farblos bis gelblich ($[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$)) und im Falle von ($[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$) eine farblose Lösung. Bei Zugabe des Liganden **I-a** zu den Lösungen der Metallvorstufen tritt sofort ein Farbumschlag bzw. die Bildung eines Niederschlags ein (im Falle bei der Umsetzung von $[\text{W}(\text{NMe}_2)_6]$ mit dem Liganden **I-a**). Die Reaktion von **3** mit dem Liganden **I-a** resultiert in einem farblosen kristallinen Niederschlag von Bis- η^3 (2,2'-(methylazanediyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Zinn(IV) $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11**.

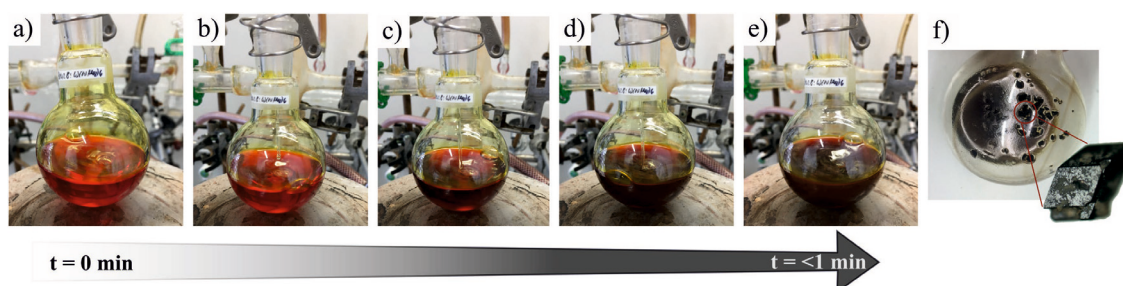


Abbildung 4.10: Umsetzung des $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ mit dem Liganden $(\text{HSEt})_2\text{NMe}$ **I-a** a) $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ in Toluol gelöst, b) Zugabe der ersten Tropfen **I-a**, c) Zugabe von weiteren Tropfen **I-a**, d) Zugabe der gesamten Menge von **I-a**, e) fertige Umsetzung von $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ mit **I-a** und e) die gebildeten Kristalle $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$.

Die lila Lösung von **5** in Dimethoxyethan (DME) und die orange-rote Lösung von **6** in Toluol verfärben sich bei der leicht exothermen Reaktion sofort braun. Die schnelle, leicht exotherme Reaktion von **6** mit **I-a** ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Sobald die ersten Ligandentropfen der Reaktionslösung zugeführt werden beginnt der Austausch der Dimethylamid-Liganden gegen den tridentaten Dithiolligand **I-a**. Bei der Reaktion entstand ein gelblich brauner Niederschlag, von dem die dunkel braune klare Reaktionslösung abdekantiert wurde und nach Lagerung bei Raumtemperatur zur Kristallisation konnten nach wenigen Tagen dunkle Kristalle von Bis- η^3 (2,2'-(methylazanediyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Wolfram(IV) $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13** isoliert werden (Abbildung 4.10 f). Auf dem beschriebenen Weg konnte ebenfalls die Verbindungen Bis- η^3 (2,2'-(methylazanediyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Molybdän(IV) $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12** als dunkle, fast schwarze Kristalle isoliert werden.

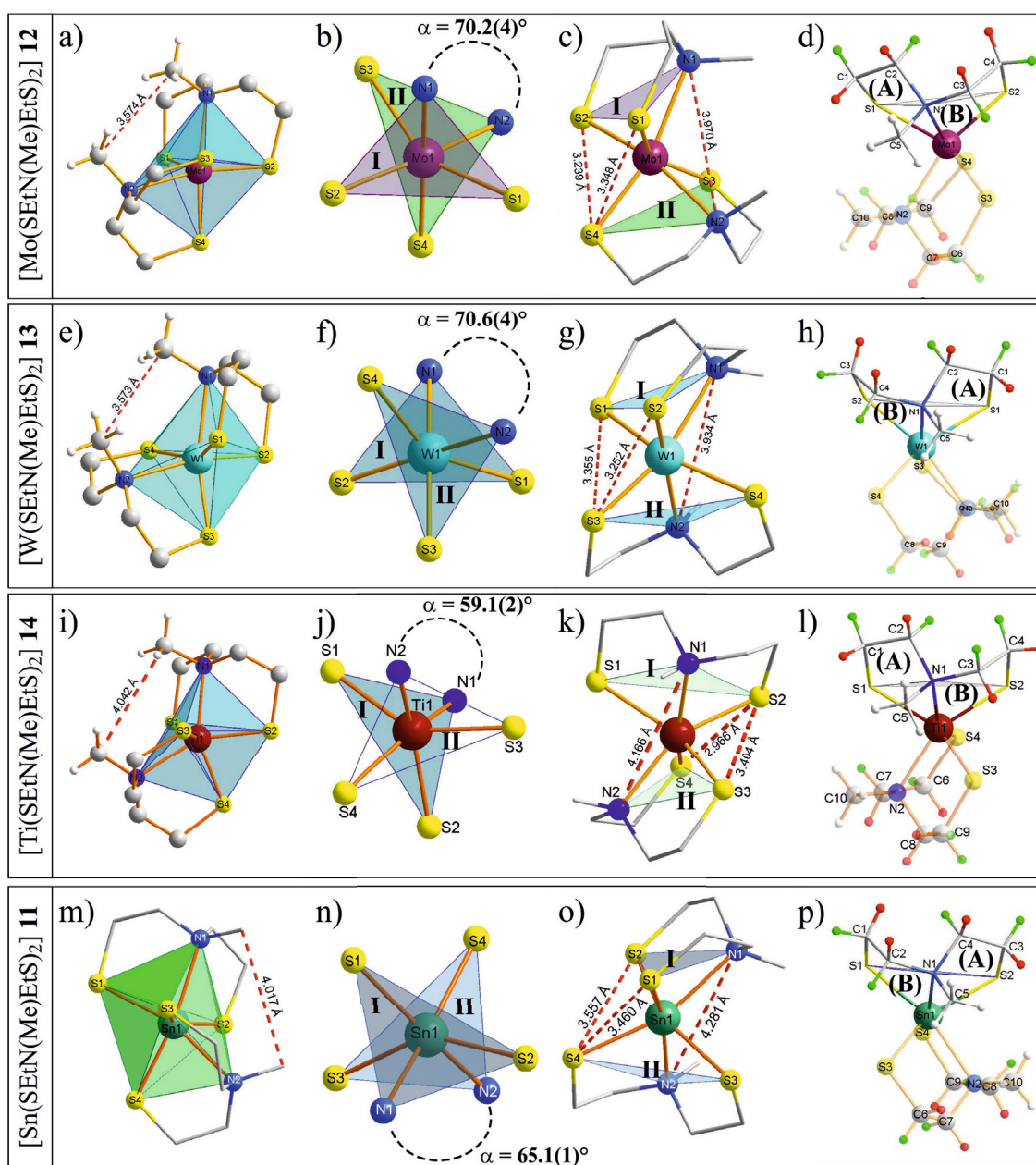


Abbildung 4.11: Strukturvergleich von $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12** (a-d), $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13** (e-h), $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14** (i-l) und $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11** (m-p).

Bei den toluolischen Lösungen von **7**, **8** und **9** bildet sich bei der Zugabe des Liganden **I-a** in einer exothermen Reaktion schnell ein kristalliner Niederschlag, der nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Heptan und anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck isoliert werden konnte. Bei der Reaktion von **7** mit **I-a** entstanden dunkle rot-braune Kristalle von Bis- $\eta^3(2,2'$ -(methylazanediyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Titan(IV) $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14**, der Reaktionsansatz von **8** mit **I-a** führte zum gelben feinkristallinen Bis- $\eta^3(2,2'$ -(methylazanediyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Zirkonium(IV) $[\text{Zr}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **16** und die Umsetzung von **9** mit **I-a** brachte ebenfalls feinkristallines nahezu farbloses Bis- $\eta^3(2,2'$ -

4.2 Synthese und Charakterisierung von (Übergangs-) Metall-bis-dithiolat-Komplexen

(methylazanediy)l-bis-(ethan-1-thiolat)) Hafnium(IV) [Hf(SETN(Me)EtS)₂] **16** hervor. In der aufgeführten Umsetzung von [W(NMe₂)₆] **6** mit dem Liganden **I-a** zum kristallinen Produkt **13** besitzt [W(NMe₂)₆] **6** die Oxidationsstufe +VI und in der isolierten Verbindung **13** besitzt Wolfram die Oxidationsstufe +IV. Während dieser Reaktion hat also eine Reduktion des Metallzentrums (+VI → +IV) stattgefunden. Damit muss der eingesetzte Ligand **I-a** eine Oxidationsreaktion eingegangen sein.

Tabelle 4.2: Vergleich von ausgewählten Zellparametern der Komplexe **11**, **12**, **13** und **14**.

Komplex:	11	12	13	14
Zellparameter:				
Summenformel	SnS ₄ N ₂ C ₁₀ H ₂₂	MoS ₄ N ₂ C ₁₀ H ₂₂	WS ₄ N ₂ C ₁₀ H ₂₂	TiS ₄ N ₂ C ₁₀ H ₂₂
Molekulargewicht	417,97 g/mol	394,47 g/mol	482,38 g/mol	346,42 g/mol
Kristallsystem			triklin	
Raumgruppe			P $\bar{1}$	
R(int)	0,0986	0,1105	0,1026	0,1350
R indices (all data)	R1 = 0,0856 wR2 = 0,1431	R1 = 0,1189 wR2 = 0,1083	R1 = 0,0553 wR2 = 0,0777	R1 = 0,0921 wR2 = 0,1148
goodness of fit on F ²	1,043	0,810	0,988	0,904
Elementarzelle	a = 7,975(1) Å b = 9,827(1) Å c = 11,110(1) Å α = 82,131(7)° β = 84,825(7)° γ = 66,447(7)°	a = 7,831(1) Å b = 9,615(1) Å c = 11,134(1) Å α = 82,605(8)° β = 84,863(9)° γ = 66,572(8)°	a = 7,831(1) Å b = 9,650(1) Å c = 11,266(1) Å α = 82,455(7)° β = 84,509(7)° γ = 66,593(6)°	a = 7,873(1) Å b = 9,676(1) Å c = 10,737(1) Å α = 81,812(8)° β = 85,181(8)° γ = 68,121(7)°
Volumen	789,9(1) Å ³	773,7(2) Å ³	762,1(2) Å ³	750,9(1) Å ³
Z			2	

Durch Dimerisierungsreaktionen zur Ringstruktur oder Oligomerisierung können Thiolverbindungen oxidiert werden (-I → 0).^[125,230,231] Oxidative Ringschlussreaktionen von chalcogenid haltigen Verbindungen wurden bereits in der Literatur beschrieben.^[232] Solche Redox-Chemie zwischen Übergangsmetallen und thiolhaltigen Co-Reaktanten ist für Anwendungen in der ALD bereits beschrieben, jedoch ist der Mechanismus der Reduktion (W^{VI} → W^{IV}) und der Oxidation (W⁰ → W^{IV}) in Anwesenheit einer Schwefelquelle immer noch nicht vollständig verstanden.^[259–263] Der erhaltene Rückstand wurde mittels IR-, massenspektroskopischen Untersuchungen und Elementaranalyse als schwefelreiche Spezies identifiziert und lässt Rückschlüsse auf dimere Ligandenstrukturen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu.

Die aus DME, Toluol, Pyridin oder Chloroform isolierten Einkristalle von **11**, **12**, **13** und **14** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit vergleichbaren Zellparametern (Tabelle 4.2). Wie in Abbildung 4.11 a, e, i, m zu erkennen ist, zeigen die isotypen Strukturen^{iv}

^{iv}Die Isotypie der Molekülstrukturen des Typs [M^{IV}(SETN(Me)EtS)₂] wurde dadurch bestätigt, dass zur jeweiligen Strukturlösung die Metallzentren in den einzelnen Datensätzen (CIF-Files) der Strukturen

das Metallzentrum in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. Jeweils zwei dianionische Liganden koordinieren in einer tridentaten Form an das Metallzentrum, welches demzufolge in der Oxidationsstufe +IV vorliegt. Die Metallzentren besitzen bei einer Koordinationszahl von sechs nach Shannon^[168] einen vergleichbaren Koordinationsradien (KR) Tabelle 4.3. Die tridentate Koordination jedes der beiden Liganden bildet eine Dreiecksfläche ober- (I: S1-N1-S2) und unterhalb (II: S3-N2-S4) des Metallzentrums aus (Abbildung 4.11 c, g, k, o). Die aufgespannten Dreiecke sind aufgrund der repulsiven Abstoßung der Methylgruppen und dem sterischen Anspruch der freien Elektronenpaare der Thiolat-funktionen mit einem Winkel α zwischen ca. 60-70° gegeneinander verdreht und mit der Thiolat-Kante des Dreieckes aufeinander zugekippt (Tabelle 4.3, Abbildung 4.11 b, f, j, n). Die Schwefel-Metallbindungen variieren in einem Bereich von 2,27-2,47 Å (Literaturvergleich M-S-Bindungslängen: 2,30-2,60 Å) (Tabelle 4.3) und die Stickstoff-Metallbindung in einem Bereich von 2,38-2,53 Å (Literaturvergleich M-N-Bindungslängen: 2,03-2,51 Å) (Tabelle 4.3), welche sich gut mit den literaturbekannten Koordinationsverbindungen vergleichen lassen.^[185,202,213,214,264–270] Die aufgespannten S-M-S-Winkel von 107-115° (Literaturvergleich S-M-S Bindungswinkel: 85,9-155,7°, Tabelle 4.3) innerhalb eines koordinierten Liganden sind ähnlicher Größenordnung wie in entsprechenden Koordinationsverbindungen. Die S-M-N Winkel eines Liganden liegen im Bereich von 77,9-80,0° (Literaturvergleich S-M-N Bindungswinkel: 65,2-136,1°) und können vergleichbar bei literaturbekannten Verbindungen wiedergefunden werden. Die N-Sn-N Winkel zwischen den beiden koordinierten Liganden von 111,8-128,0° (Literaturvergleich N-M-N Bindungswinkel: 77,3-153,2°)^[185] (Tabelle 4.3) sind nur schwer anhand vorhandener Literatur zu beurteilen, da wenig vergleichbare Komplexe bekannt sind. In Tabelle 4.3 sind die angesprochenen Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **11** - **14** und deren entsprechenden Koordinationsradien in oktaedrischer Umgebung aufgeführt.

Tabelle 4.3: Vergleich von Koordinationsradien (KR)^[168] und ausgewählten Bindungswinkeln und -längen der Komplexe **11**, **12**, **13** und **14**.

Komplex:	[Sn(SEtN(Me)EtS) ₂] 11	[Mo(SEtN(Me)EtS) ₂] 12	[W(SEtN(Me)EtS) ₂] 13	[Ti(SEtN(Me)EtS) ₂] 14
Bindungs- winkel & -längen:				
KR [Å]	83	79	80	75
S1/S2/S3/S4-M [Å]	2,434(2)-2,470(2)	2,272(2)-2,379(2)	2,275(2)-2,362(2)	2,357(1)-2,394(1)
N1/N2-M [Å]	2,526(5), 2,519(2)	2,395(6), 2,392(6)	2,377(6), 2,375(6)	2,325(4), 2,309(4)
S(I)-S(II) [Å]	3,555(3)	3,348(3)	3,555(3)	3,441(2)
Me-Me [Å]	4,017(3)	3,574(14)	3,573(15)	4,042(8)
N1-M-N2 [°]	116,1(2)	112,1(2)	111,8(2)	128,0(1)
α [°]	65,1(1)	70,2(4)	70,6(1)	59,1(1)

Die synthetisierten Metallkomplexe **11** - **16** wurden in Lösung aus einer Kombination von 1D- und 2D-Experimenten NMR spektroskopisch untersucht. Die Protonenspektren der Übergangsmetall-Komplexe **12** - **16** zeigen in Summe 22 Protonensignale in einem integrativen Verhältnis von 2:2:2:2:2:2:6:2:2 für **12**, 4:2:2:2:2:6:2:2 für **13**, 4:4:6:6:2 für **14**, 6:4:4:6:2

untereinander ausgetauscht werden konnten und die Strukturlösung in allen Fällen immer noch möglich war. Das heißt, die Metallzentren können gegeneinander ausgetauscht werden, da die Strukturen den selben Kristallstrukturtyp besitzen, also isotyp sind.

für **15** und 2:2:6:4:8 für **16** (siehe Anhang Abbildung 9.3 und 9.4). Die 22 Protonen korrelieren jeweils zu fünf chemisch inäquivalenten Kohlenstoffsignalen, die eindeutig den entsprechenden CH₂ Protonen bzw der Methylgruppenprotonen der beiden koordinierten Liganden zugeordnet werden können. Vier der Signale der CH₂ Ethanthiol-Ketten besitzen eine Signalintensität mit positivem Vorzeichen, während die Methylgruppe eine negative Signalintensität im ¹³C-APT Spektrum besitzt. In den ¹H¹³C-Korrelationsspektren ist die Zuordnung der vier chemisch inäquivalenten ¹³C-Signale der CH₂ Kohlenstoffe zu je zwei unterschiedliche Protonen Signale zu erkennen. Bei der Koordination von zwei Liganden an das selbe Metallzentrum sind nur fünf chemisch inäquivalente Kohlenstoffresonanzen sichtbar, was bedeutet, dass jedes Kohlenstoffatom in dem Liganden identisch mit dem selben Kohlenstoff des anderen Liganden ist. In Abbildung 4.12 a sind die chemisch äquivalenten Kohlenstoffe der beiden Liganden markiert. Jede CH₂-Kohlenstoffresonanz kann vier chemisch inäquivalente Protonensignale zugeordnet werden. Somit kann zwischen den Positionen der einzelnen Protonen unterschieden werden wodurch die vorliegenden komplexen ¹H-NMR Spektren erhalten werden. Die Unterscheidbarkeit der Protonen, an die an das selben Kohlenstoff gebunden sind, ist ein Resultat der in Lösung rigide vorliegen Komplexverbindungen, welche zum Vorliegen im Festkörper vergleichbar sind. Durch die Ausbildung von sogenannten *Spiroverbindungen*, in denen zwei tridentate Liganden an das gleiche Metallzentrum koordinieren, werden von jedem Ligand zwei fünfgliedrige Ringe ausgebildet (siehe Definition *Spiroverbindung* Kapitel 2.4). Die Schwefelatome der Thiolat-Funktionen und der Stickstoff des Amins spannen eine Dreiecksfläche auf, durch die zu erkennen ist, dass sich einer der fünfgliedrigen Ringe von dieser Dreiecksebene weg anordnet (exo-Ring (A)), während der andere sich zur SNS-Ebene hin orientiert (endo-Ring (B)) (Abbildung 4.11 d, h, l und 4.12 b).

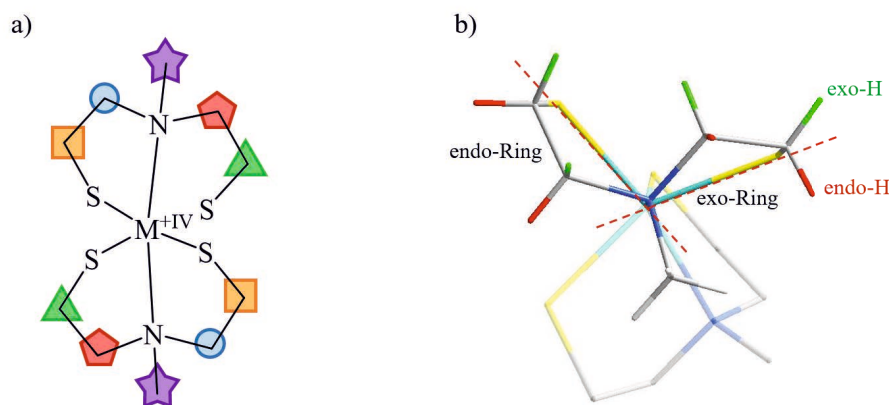


Abbildung 4.12: a) Darstellung der chemisch äquivalenten Kohlenstoffe in den Komplexen **12**, **13**, **14**, **15** und **16**, b) Darstellung der fünfgliedrigen endo- und exo-Ringanordnung der koordinierenden Liganden an ein Übergangsmetallzentrum und die endo (rot) und exo (grün) ständigen Protonen in der Komplexklasse [M^{VI}(SEtN(Me)EtS)₂].

Aus dieser Anordnung resultiert, dass manche Protonen dem Metallzentrum hin (endo)

und andere vom Metallzentrum weg (exo) orientiert sind. Dadurch bestehen zwischen den Protonen innerhalb der Komplexverbindung unterschiedliche elektronische Interaktionen die in differenzierbaren Signalverschiebung der jeweiligen Protonensignale resultieren. Die Protonen, welche dem Metallzentrum zugewendet sind werden als endo-Protonen (in Abbildung 4.12 b als rote Protonen gekennzeichnet) bezeichnet und werden aufgrund der elektronischen Abstoßung der Elektronenwolken stärker entschirmt, was in einer Tieffeldverschiebung der Protonensignale zu erkennen ist. Die exo ständigen Protonen sind dem Metallzentrum abgewandt und genießen eine geringere elektronische Abstoßung, wodurch die Protonen weiter abgeschirmt werden und ihre Signale bei einer Hochfeldverschiebung zu detektieren sind (Abbildung 4.12 b, grün gekennzeichnete Protonen). Diese NMR-Untersuchungen der Protonen, die sich am gleichen Kohlenstoffatom befinden sich in ihrer chemischen Verschiebung aber deutlich unterscheiden, wurde in der Literatur zuvor schon für andere Komplexe beschrieben.^[271] Zusätzlich ist zu erkennen, dass bei den Komplexen mit einem Koordinationsradius des Metallzentrums relativ genau von 80 Å wie im Falle von **12** und **13** (siehe Tabelle 4.3 und Abbildung 4.13) die Protonensignale der koordinierten Liganden in mehr Signale aufspalten (9 für **12** und 8 für **13**) als bei den Vertretern mit kleinerem Koordinationsradius für **14** oder größerem Koordinationsradius für **15** und **16**, bei denen die Protonensignale jeweils in fünf inäquivalente Signale aufspalten. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass im Falle von **12** und **13** die Abweichung vom idealen Oktaeder der rigiden Strukturen in Lösung am geringsten ist und so die Protonenresonanzen deutlich besser bei kleinem Magnetfeld in NMR spektroskopischen Untersuchungen voneinander unterscheidbar sind, während bei den übrigen Strukturen aufgrund der stärkeren Verzerrung des Koordinationsoktaeder in Lösung einige der Protonenresonanzen bei gleichem Magnetfeld zusammen fallen.

Die NMR spektroskopische Untersuchungen des Zinn-Komplexes **11** identifizieren in Summe ebenfalls die erwarteten 22 Protonen in einem integrativen Protonenverhältnis von 6:8:8. Das Protonenspektrum der Zinn-Verbindung besitzt eine deutlich geringere Aufspaltung der einzelnen Protonensignale als die zuvor diskutierten ¹H-NMR Spektren der Übergangsmetall-Komplexe. Bei einer chemischen Verschiebung von 2,52 ppm ist das Singulettsignal der Methylprotonen zu erkennen. Im Bereich von 2,66 bis 2,88 ppm und von 2,89 bis 3,07 ppm sind die Protonen der Ethanthiolketten detektiert. Bei niedrigerer chemischer Verschiebung sind die Protonenresonanzen, nebenständig zum Stickstoff des verbrückenden Amins, und bei höher chemischer Verschiebung die Signale der CH₂-Protonen an der Thiolat-Funktion wieder zu finden. Im ¹³C-APT NMR Spektrum sind drei chemisch inäquivalente Kohlenstoffsignale zu detektieren. Zwei der Resonanzen mit gleichem Signalvorzeichen spiegeln die CH₂-Kohlenstoffe der Ethanthiol-Ketten wieder, während das Kohlenstoffsignal mit dem entgegengesetzten Vorzeichen die Kohlenstoffresonanz der Methylfunktion zu zuordnen ist. Durch die Korrelation mit den Protonen kann das Signal bei ca. 58 ppm dem Kohlenstoff nebenständig zum Amin zugeordnet werden. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 26 ppm kann den CH₂-Kohlenstoffen neben den Thiolat-Funktionen zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung des Zinns bei -182,6 ppm kennzeichnet das vierwertige Metallzentrum in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung.^[220,272] Die NMR spektroskopischen Untersuchungen stimmen gut mit vorangegangenen Arbeiten von A. Tzschach *et al.* überein.^[220,273] Die Komplexverbindungen **11-16** sind im kristallinen und getrockneten Zustand luftstabil. In Lösung kann

jedoch bei längerer Lagerung der gelösten Komplexe eine langsame Zersetzung beobachtet werden. Die Instabilität in Lösung und die Zersetzung über einen längeren Zeitraum ist bei dieser Klasse der *Spiroverbindungen* bereits zuvor berichtet worden.^[273] NMR spektroskopische Untersuchungen konnten keine eindeutigen Zersetzungsprodukte identifizieren. Die Untersuchung mittels Elementaranalyse ließ Rückschlüsse auf ein schwefelhaltiges Produkt zu. So könnten nach längerer Lagerung in Lösung dimere Strukturen unter Abspaltung von Ligandenfragmenten gebildet werden, die als äußerst schwer löslicher Rückstand als schwefelhaltige Spezies analysiert wurden. Die Stabilität der Komplexe scheint durch die Größe des jeweiligen Koordinationsradius der Metallzentren beeinflusst zu werden.

In Abbildung 4.13 sind die einzelnen Koordinationsradien der Komplexe **11-16**,^[168] ihrer Größe nach angeordnet, dargestellt. Je kleiner der Koordinationsradius des Metalls ist, desto gespannter ist das gesamte oktaedrisch Koordinationsgerüst. Das ist deutlich zu erkennen, wenn man die Komplexe **11**, **13** und **14** miteinander vergleicht. Bei den aufgeführten Komplexen besitzt Ti^{IV} in der oktaedrischen Koordinationsumgebung den kleinsten Koordinationsradius. Der durch die koordinierten Liganden aufgespannte Winkel $\text{N1-M}^{\text{IV}}\text{-N2}$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti, W, Sn}$), bei dem N1 die obere Spitze des Oktaeders, M1 das Metall zentral im Oktaeder und N2 eine Ecke der quadratischen Grundfläche darstellt (Abbildung 4.11 und 4.14), beträgt im Titan-Komplex $128,0^\circ$ im Wolfram-Komplex $111,8^\circ$ und im Zinn-Komplex $116,1^\circ$ (siehe zum direkten Vergleich Tabelle 4.3). Der Winkel zwischen den Amid Stickstoffen der beiden koordinierten Liganden im Titan-Komplex ist größer als im Zinn- oder Wolfram-Komplex und weicht damit stärker vom idealen Oktaederwinkel von 90° ab.

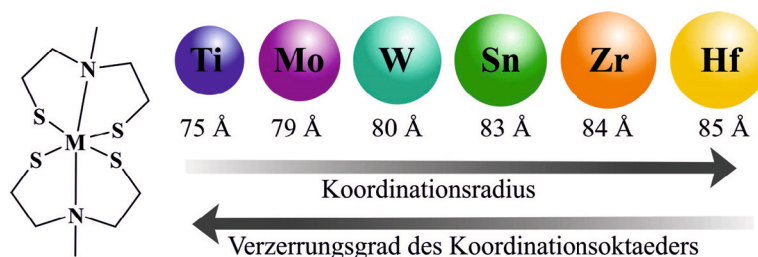


Abbildung 4.13: Darstellung der Koordinationsradien^[175] der M^{IV} -Komplexe $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ mit $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, Mo, W, Sn}$.

Das Verhältnis von Koordinationsradius zu Ladung der Zentralmetalle führt nach dem HSAB - Prinzip (siehe Kapitel 2.2) dazu, dass mit abnehmendem Koordinationsradius das Metallkation *härter* wird, wodurch die Bindung zum *weicheren* Thiolat aufgrund der schlechteren Überlappung der entsprechenden Orbitale, geschwächt wird. Die Bindungswinkel werden ungünstiger desto kleiner das Metallzentrum ist, weichen also weiter vom idealen Oktaederwinkel ab, und desto labiler werden die Bindungen zwischen Ligand und Metallzentrum. Bei größeren Koordinationsradien der Metallzentren entspannt sich der Koordinationspolyeder zu günstigeren Bindungswinkeln und der Komplex ist selbst in Lösung deutlich länger stabil. In Abbildung 4.14 ist eine schematische Darstellung des idealen Koordinationspolyeder der Komplexklasse $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ dargestellt, in der

das Metallzentrum oktaedrisch von zwei Stickstoffatomen der und vier Schwefelatomen der beiden koordinierten Liganden umgeben ist. Beim Vergleich der drei Koordinationsoktaeder der Komplexverbindungen von Titan, Wolfram und Zinn ist der aufgespannte Oktaeder bei **14** deutlich verzerrter als der Koordinationsoktaeder von **11** und **13**. Vergleicht man die übrigen Oktaederwinkel der Verbindungen untereinander fällt auf, dass die Winkel $S1-M^{IV}-N1$ und $S2-M^{IV}-N2$ kleiner als der idealer Oktaederwinkel sind und sich im Bereich von 77° - 79° bewegen. Die Winkel $S1-M^{IV}-S2$ und $S3-M^{IV}-S4$ resultieren daraus, dass diese bei den benannten Komplexen größer als der idealen Oktaederwinkeln sind. Sie betragen für **14** 115° , für **13** 107° und für **11** 109° . Der Abstand zwischen den Schwefelatomen der Thiolat-Funktionen ($S1-S3$ und $S1-S4$) ist im Komplex **14** im Vergleich untereinander am kürzesten. Die durch den jeweiligen Liganden aufgespannten Dreiecksflächen I ($S1-N1-S2$) und II ($S3-N2-S4$) (Abbildung 4.11 g, k, o) sind mit ihren Thiolat-Kanten im Ti-Komplex stärker zueinander gekippt als in den anderen beiden Komplexen.

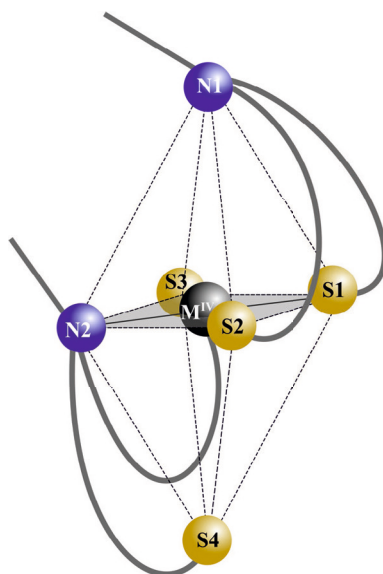


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung des idealen Koordinationsoktaeders der Komplexklasse $[M^{IV}(SEtN(Me)EtS)_2]$.

Der Winkel α der aufgespannten Liganden-Dreiecksflächen I und II, um den diese gegeneinander verdreht sind, besitzt in Komplex **14** den kleinsten Winkel mit einem Betrag von $\alpha = 59^\circ$, dann folgt Komplex **11** mit einem Winkel von $\alpha = 65^\circ$ und den größten Verschiebungswinkel zwischen den beiden Ebenen besitzt Komplex **13** mit $\alpha = 70^\circ$. Resultierend aus den angestellten Vergleichen besitzt der Komplex **14** den gespanntesten Koordinationsoktaeder und der Komplex **13** die geringsten Abweichungen vom idealen Oktaeder und bestätigt damit die optischen Beobachtungen der Stabilität der Komplexe in Lösung.

4.2.1 Strukturvergleich der isotypen Präkursor-Klasse $[M^{IV}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Mo, W}$) mittels pulverdiffraktometrische Methoden

Wie zuvor beschrieben besitzen die synthetisierten isotypen Komplexverbindungen **11-16** in den meistens verwendeten Lösungsmitteln eine äußerst hohe Kristallisationstendenz. Teilweise bildet sich bei der Zugabe des Liganden **I-a** zu der jeweiligen Lösungen der Metallvorstufen unmittelbar das (mikro-)kristalline Produkt.

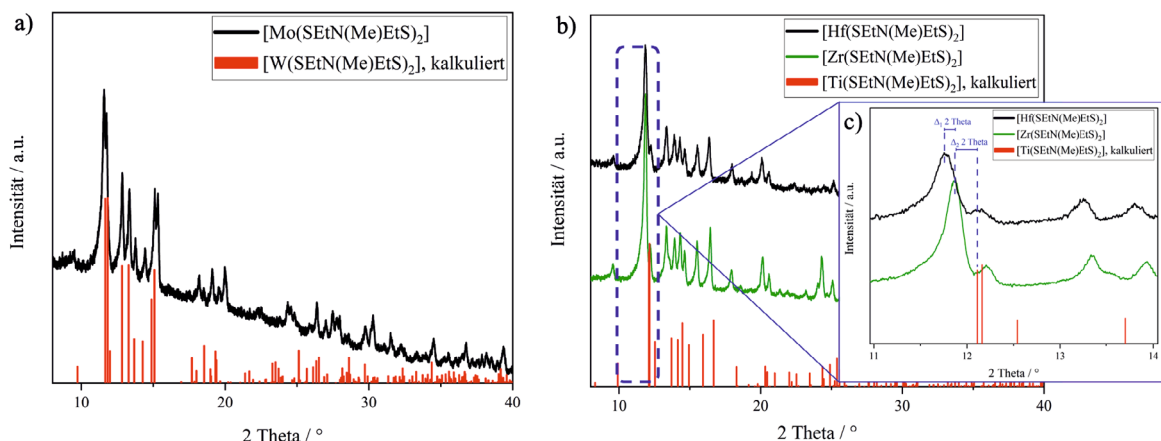


Abbildung 4.15: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der M^{IV} -Komplexe $[M^{IV}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ a) Vergleich des gemessenen XRPD von **12** mit dem kalkulierten Diffraktogramm von **13** aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse, b) Vergleich der gemessenen XRPD von **15** und **16** mit dem kalkulierten Diffraktogramm von **14** aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse.

Einkristalle der Komplexe in geeigneter Qualität und Größe konnten nur für die Komplexverbindungen **11, 12, 13** und **14** isoliert werden. Die Mittels der Einkristallstrukturanalyse identifizierten isotypen Zinn-, Molybdän-, Wolfram- und Titan-Komplexe bildeten die ersten Mitglieder der neuen Komplexklasse. Durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen konnten weitere isotype Strukturen des Zirkoniums und Hafniums identifiziert und dieser Komplexklasse zugeordnet werden. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm jedes Mitglieds der Komplexklasse $[M^{IV}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ stimmt, abhängig vom Radius des jeweiligen Metallzentrums, mit den Diffraktogrammen der anderen Komplexen überein. Die Reflexlage in den Diffraktogrammen der gemessenen Verbindungen sind aufgrund der unterschiedlich Koordinationsradien der Metallzentren leicht verschoben ($\Delta 2 \text{ Theta}$). Je kleiner der Koordinationsradius des zentralen Metalls, desto weiter sind die Reflexe zu höheren 2 Theta -Werten verschoben. Bei größeren Koordinationsradien ist die Lage der Reflexe zu kleineren Winkeln hin verschoben. Dieses Phänomen ist bei der Vergrößerung im Diffraktogramm der Komplexe **14, 15** und **16** beispielhaft für alle Verbindungen hervor gehoben (Abbildung 4.15 b, Vergrößerung). Hier ist deutlich zu erkennen, dass das Intensitätsmaximum bei einer Signallage um 12° für die Spiro-Komplexe des Titans, Zirkoniums und Hafnium, abhängig von der Größe des Zentralmetalls, verschoben sind. Titan besitzt

in dieser Verbindungsklasse den geringsten Koordinationsradius und besitzt das Intensitätsmaximum bei höheren 2 Theta Werten als der entsprechende Hafnium-Komplex, der in diesem Fall den größten Koordinationsradius der drei aufgeführten Verbindungen besitzt. Das Intensitätsmaximum dieses Komplexes ist bei den geringsten 2 Theta Werten lokalisiert. Durch diese Eigenschaften ist es Möglich weitere Mitglieder dieser Komplexklasse mittels pulverdiffraktometrische Untersuchungen zu identifizieren. In Abbildung 4.15 a sind die Diffraktogramme der isotypen Komplexe **14** und **13** und in Abbildung 4.15 b sind die Diffraktogramme von **14** im Vergleich zu **15** und **16** dargestellt. Durch den direkten Vergleich der Diffraktogramme zeigt sich, dass es sich auch bei den Verbindungen **15** und **16** um die isotype Komplexklasse handelt. Die Reflexintensitäten und -lagen stimmen gut untereinander und mit der kalkulierten Referenz überein. Die ergänzenden massenspektroskopischen Untersuchungen der monomeren Komplexe **15** und **16** bestätigen mit einem Molekül-Ionen-Signal von 388 m/z und 478 m/z (beide bei ca. 230 °C) die erwarteten Strukturen. Die detektierten Molekülfragmente in den Massespektren passen zu sinnvollen Zersetzungsprodukten der beiden Komplexe und sind im experimentellen Teil aufgeführt. Es fällt auf, dass gerade bei den Komplexen $[\text{Zr}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **15** und $[\text{Hf}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **16**, in denen das Metallzentrum den größten Koordinationsradius besitzt, die Isolierung von geeigneten Kristallen für die Einkristallstrukturanalyse nicht erfolgreich waren. Bei diesen Verbindungen ist die Kristallisationstendenz nochmal höher, verglichen mit den anderen tetravalenten Übergangsmetallkomplexen, sodass diese Produkte meist nur als mikrokristalliner Feststoff isoliert werden konnten. Die Identifizierung mittels röntgenpulverdiffraktometrischer Untersuchungen ermöglicht eine weitere Analytik zur Einordnung von Komplexen in die neu entwickelte Präkursor-Klasse der allgemeinen Formel $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$.

4.2.2 Thermische Zersetzungsuntersuchungen der Metallchalkogenid

Single-Source Präkursoren $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11, $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12**, $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13**, $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14**, $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **17** und $[\text{Pb}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **18****

Um die Zersetzungsverhalten der Komplexe **11**, **12**, **13** und **14** zu studieren und die Bildung der gewünschten kristallinen Monosulfid- und Übergangsmetalldisulfid-Phasen zu analysieren, wurden die Komplexe in TG-DSC Experimenten thermisch zersetzt und der verbliebene Rückstand mittels röntgendiffraktometrischen Methoden auf die entsprechenden sulfidischen Materialien hin untersucht. Stellvertretend für die gesamte Komplexklasse wurden erste Zersetzungsuntersuchung mit den synthetisierten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12** und $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13** (Abbildung 4.16) sowie den Komplexen $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11** und $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14** (Abbildung 4.17) durchgeführt. In Abbildung 4.16 und 4.17 sind die TG-DSC Messungen der Komplexe **11**, **12**, **13** und **14** unter Stickstoffatmosphäre bei verschiedenen Zersetzungstemperaturen aufgeführt. In allen Messungen ist eine mehrstufige Zersetzung der Komplexe sichtbar. Bis auf den Komplex $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12** sind alle Verbindungen bis zu einer Temperatur über 150 °C thermisch stabil, ab dann schließt eine schrittweise Zersetzung der Präkursoren bei erhöhter Temperatur an. Die rasche thermische Zersetzung des Komplexes **12** stimmt mit den Beobachtungen dieser Verbindung bezüglich der Instabilität bei Lagerung in Lösung im

Vergleich zu zum Beispiel dem analogen Wolfram-Komplex **13** überein. In Abbildung 4.16 a ist die TG-DSC Messung von $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13** abgebildet.

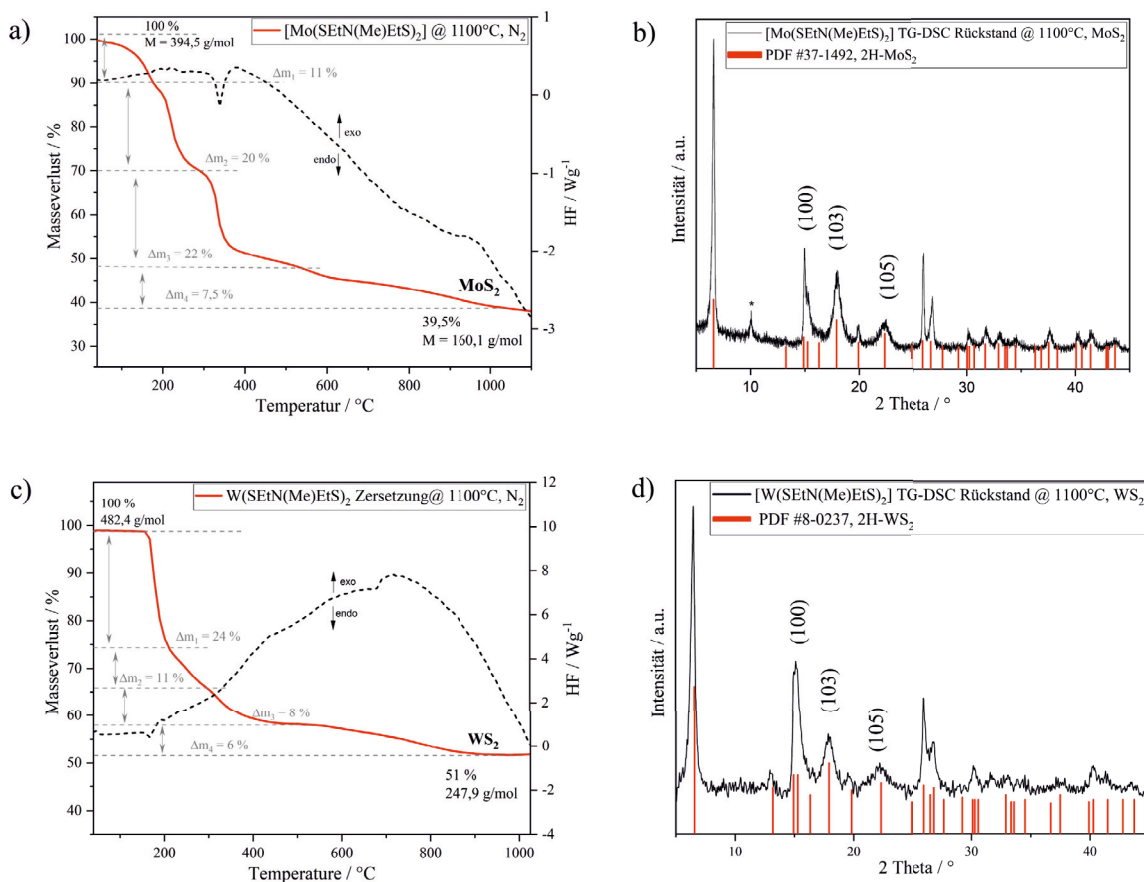


Abbildung 4.16: TG-DSC Messung von a) $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12** und c) $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13** und den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der jeweiligen TG-DSC Rückstände b) und d).

Die Zersetzung des Präkursors beginnt bei knapp unter 200°C was durch die Änderung der Wärmekapazität in der DSC Kurve (gestrichelte Kurve) widergespiegelt wird. In der anschließenden mehrstufigen Zersetzung führen Bindungsbrüche innerhalb der koordinierten Liganden mit anschließender Umoorientierung der gebundenen Sulfide, bis zur Einstellung des richtigen Verhältnisses von Wolfram zu Schwefel von 1:2, zur charakterisierten 2H- WS_2 Phase. Bei einer Temperatur von 1100°C wurde kristallines WS_2 durch röntgenkristallographische Untersuchungen des Rückstandes der TG-DSC Messung nachgewiesen. Der Gesamtmasseverlust von 49% und der damit verbleibenden Masse von 51% identifiziert das gebildete WS_2 mit einer molaren Masse von 247,9 g/mol. Die Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogramms des Rückstandes der TG-DSC Messung konnten durch die Referenz (PDF # 8-0237, 2H- WS_2) eindeutig der trigonal prismatische 2H- WS_2 Phase zugeordnet werden (Abbildung 4.16 b). TG-DSC Messungen von $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12** (Abbildung 4.16 c) zeigen eine mehrstufige Zersetzung, die bei schon geringer Temperatur beginnt, was in einer schwachen endothermen Änderung in der DSC-Kurve (gestrichelt)

zu erkennen ist. Die darauffolgenden Zersetzungsschritte beinhalten den Bindungsbruch innerhalb der koordinierten Liganden, bis bei annähernd 1100 °C die verbleibende Mass durch anschließende XRD Untersuchungen als kristallines 2H-MoS₂ (PDF # 0-0237, 2H-MoS₂) identifiziert werden konnte (Abbildung 4.16 d). Die verbreiterten Reflexe in den XRPD Untersuchungen der TG-Rückstände von **12** und **13** lassen sich darauf zurück zu führen, dass WS₂ und MoS₂ nach der TG-DSC Zersetzung in geringer Kristallinität vorliegen. Die Asymmetrische Verbreiterung der (100) Reflexe bei einem 2 Theta Wert von ungefähr 15° ist auf Stapelfehler zurück zu führen und wird als *Warren-Typ* beschrieben.^[274] Die Form der verbreiterten Reflexe *h*0*l* und 0*k**l* bei den 2 Theta Werten von z.B. 17° und 22° weist auf turbostratisch^v verzerrt angeordnete Schichten oder Stapelfehler innerhalb der Schichten hin.

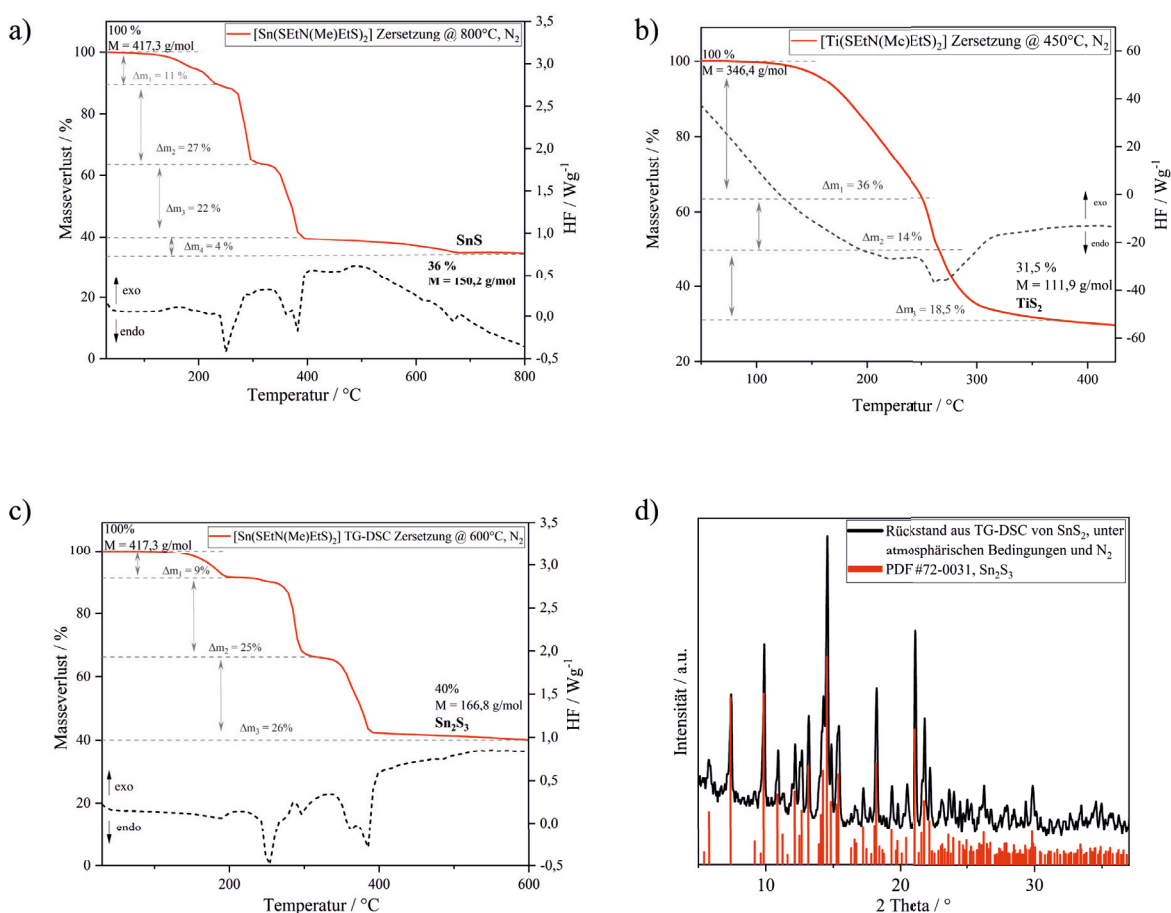


Abbildung 4.17: TG-DSC Messung von a) $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11** bis 800 °C, N₂, b) $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14** bis 450 °C, N₂, c) $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11** bis 600 °C, N₂ und d) pulverdiffraktometrischen Untersuchung des Produktes der TG-DSC Zersetzung bis 600 °C.

^v aufeinanderliegende Schichten sind zwar parallel, nehmen aber zueinander keine Vorzugsrichtung ein.^[275]

Zusätzlich können die verbreiterten Reflexe durch bimodale^{vi} Partikelgrößenverteilung der gebildeten MS₂ Partikel hervorgerufen werden.^[110,111] Besonders der verbreiterte (002) Reflex bei 6° ist ein Zeichen für eine geringe Anzahl an geschichteten MS₂ Schichten, was für die Proben der gemessenen Diffraktogramme eindeutig der Fall ist. Für hochkristalline MS₂ Phasen, gebildet aus Vorstufenmolekülen in denen sich das Metall und Schwefel anfänglich in einem anderen Verhältnis als 1:2 zueinander befinden, sind meist Behandlungen bei hohen Temperaturen über einen langen Zeitraum nötig.

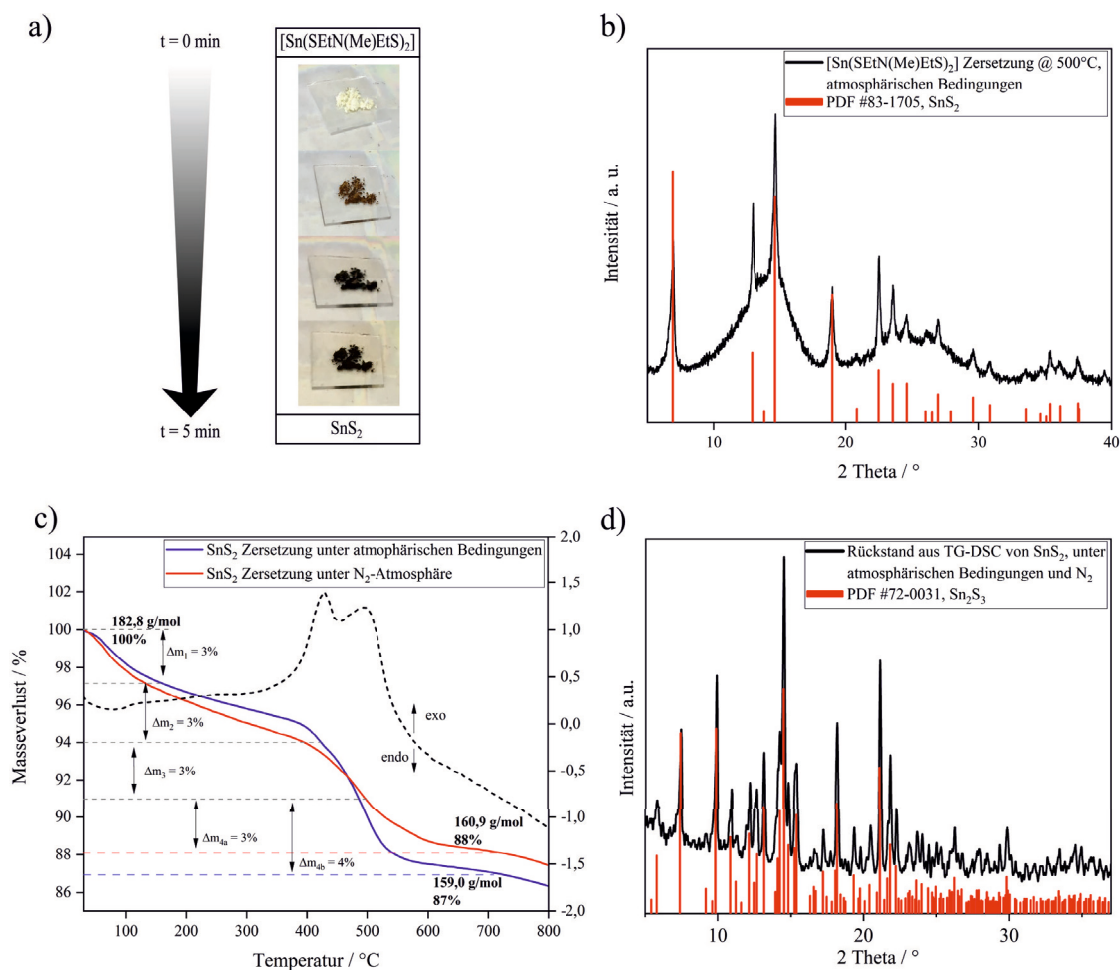


Abbildung 4.18: a) Optische Veränderung von $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11** während der thermischen Behandlung unter atmosphärischen Bedingungen; b) XRPD Diffraktogramm der Zersetzung bei 500 °C unter atmosphärischen Bedingungen, SnS_2 ; c) TG-DSC Messung des SnS_2 -Rückstandes unter atmosphärischen Bedingungen (blaue TG-Kurve) und Stickstoffatmosphäre (rote TG-Kurve), d) XRPD Diffraktogramm des TG-DSC Rückstandes, Sn_2S_3 .

In Abbildung 4.17 a ist die TG-DSC Messung von **11** unter Stickstoffatmosphäre aufge-

^{vi}das Vorhandensein von zwei Partikelgrößen führt zu zwei Maxima in der Größenverteilung.

führt. Ein mehrstufiger Zersetzungsprozess mit klar definierten Zersetzungsschritten, der bei einer Temperatur von ca. 100 °C startet, resultiert nach einem Gesamtmassenverlust von 64 % in einem Produkt mit einer Masse von 150 g/mol. Die dominanten Zersetzungsstufen in der TG-Kurve gehen mit einer deutlich endothermen Veränderung in der DSC-Kurve (schwarz gestrichelte Kurve) einher. Der erste deutliche Massenverlust von 11 % findet bei einer Temperatur von ca. 250 °C statt. Anschließend finden zwei Zersetzungsschritte mit großem Massenverlust (27% und 22%) bei einer Temperatur von 300 °C und knapp unterhalb von 400 °C statt. Der letzte Zersetzungsschritt findet über einen Temperaturbereich von insgesamt fast 300 °C statt und resultiert bei rund 700 °C in einem Produkt das mit einer molaren Masse von 150,2 g/mol zu SnS passt. So kann darauf geschlossen werden, dass sich ab einer Temperatur von ca. 400 °C ein mäßig stabiles Intermediat mit einer molaren Masse von 166,8 g/mol bildet und in dem langen Temperaturbereich von ca. 300 °C eine Phasenumwandlung zum thermodynamisch stabileren Produkt stattfindet.^[276] Thermogravimetrische Analyse bis 600 °C (Abbildung 4.17 c) und anschließender pulverdiffraktometrischen Untersuchung identifizierten das Intermediat als Sn₂S₃ (Abbildung 4.17 d, PDF # 72-0031). In dieser Sn₂S₃ Mischphase befindet sich Zinn in den Oxidationsstufen +II und +IV und kann als Sn^{II}Sn^{IV}S₃ beschrieben werden.^[276–279] Bis zu diesem Zersetzungsschritt scheint teilweise eine Reduktion des Metallzentrums von Sn^{IV} nach Sn^{II} stattzufinden. Bei weiterer Temperaturbehandlung tritt eine vollständige Reduktion des Metallzentrums zu Sn^{II} ein.^[279] In Abbildung 4.18 a ist die optische Veränderung während der kurzen thermische Zersetzung des Komplexes **11** bei verschiedenen Temperaturen (100 °C, 300 °C, 450 °C und 500 °C) abgebildet. Der Sn-Komplex wurde auf einem Glassubstrat auf einer Heizplatte platziert und anschließend auf 500 °C geheizt. Dabei färbte sich der farblose Komplex erst gelblich bis er sich über braun nach dunkel graubraun verfärbte. Der dunkle Rückstand konnte durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen als Zinn(IV)sulfid (SnS₂) identifiziert werden. Bei einer Temperatur von 500 °C war eine vollständige Umwandlung des Produktes in eine kristalline Phase noch nicht möglich, was durch das hohe Untergrundrauschen im Diffraktogramm erkennbar ist. Anschließende TG-DSC-Untersuchungen des erhaltenen Rückstandes unter Stickstoff- und atmosphärischen Bedingungen zeigen bei einer Temperaturbehandlung bis 800 °C, sowohl beim Massenverlust als auch in der DSC-Kurve (schwarze gestrichelte Kurve), einen nahezu identischen Kurvenverlauf auf. Der Massenverlust bei 800 °C beider Untersuchungen befindet sich knapp unterhalb der berechneten Masse für Sn₂S₃. Trotz dass der gemessene Massenverlust nicht mit der Sn₂S₃-Phase übereinstimmt, identifizierten pulverdiffraktometrischen Untersuchungen beide dunkelgrauen Rückstände aus der jeweiligen TG-DSC Behandlungen (Stickstoffatmosphäre und atmosphärischen Bedingungen) als kristalline Sn₂S₃-Phase. In der TG-Kurve ist jedoch zu erkennen, dass der Massenverlust bei beiden Zersetzungen bis 800 °C noch nicht vollständig abgeschlossen ist. So handelt es sich voraussichtlich hier um einen Zwischenschritt zur Bildung der thermodynamisch stabileren Phase. Bemerkenswert ist bei der Zersetzung des Präkursors **11**, dass sich dieser sogar bei der Anwesenheit von Sauerstoff zum sulfidischen Produkt zersetzt. Somit konnte anhand dieser exemplarischen thermischen Zersetzungsuntersuchungen die kontrollierte Zersetzung des synthetisierten Single-Source Präkursors **11**, abhängig von der angewandten Temperatur, zum kristallinen Zielprodukt gezeigt werden. In Abbildung 4.17 b ist die thermische Zersetzung von [Ti(SETN(Me)EtS)₂] **14** dargestellt.

Die Zersetzungsschritte des Titan-Komplexes gehen fließend ineinander über und werden nur durch, im Vergleich zur thermischen Zersetzung von **11**, schwache endotherme Änderungen in der DSC-Kurve gekennzeichnet. Dies stimmt mit den experimentellen Beobachtungen bezüglich der Stabilität des Komplexes überein. Die Bindungen innerhalb dieses Komplexes sind mit geringerer thermischer Einwirkung aufzubrechen als beispielsweise im Komplex **11**. Durch den Gesamtmasseverlust von 68,5 % bei annähernd 450 °C passt die verbleibende Masse von 31,5 % zu der molaren Masse von Titandisulfid (TiS_2 , 111,9 g/mol).

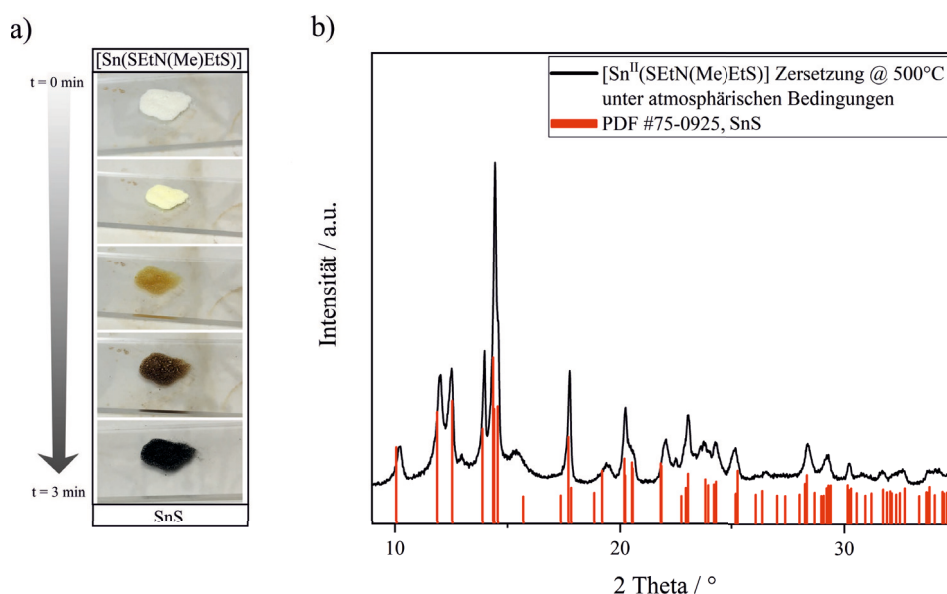


Abbildung 4.19: a) Thermische Zersetzung und optische Veränderung von $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **17** unter atmosphärischen Bedingungen auf der Heizplatte bei 500°C, b) XRPD des bei 500 °C erhaltene schwarz-graue Produkt der thermischen Zersetzung von $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **17** mit entsprechender SnS Referenz (PDF # 75-0925).

Nach den thermischen Zersetzungsuntersuchungen der M^{IV} -Komplexe zu den entsprechenden Metalldisulfiden MS_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}$) sollte vergleichend die thermische Zersetzung der M^{II} -Komplexe untersucht werden. Dafür wurden die bivalenten Präkursoren $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **17** (Abbildung 4.19) und $[\text{Pb}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **18** (Abbildung 4.20) unter atmosphärischen Bedingungen thermisch zersetzt. Der schwach gelbliche Sn^{II} -Komplex **17** und der gelbe Pb^{II} -Komplex **18** wurden auf einen Objektträger für kurze Zeit bei 500 °C auf eine Heizplatte gelegt. Das Produkt verfärbte sich im Falle des Komplexes **17** rasch von schwach gelb nach grau-schwarz (Farbveränderung während der thermischen Behandlung Abbildung 4.19 a) und im Falle des Komplexes **18** rasch von gelb nach schwarz (Farbveränderung während der thermischen Behandlung Abbildung 4.20 a). Die verbliebene dunklen Rückstände wurden mittels XRPD Messungen als SnS und PbS identifiziert. In Abbildung 4.19 b und 4.20 b sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von den unter at-

mosphärischen Bedingungen zersetzten Komplexe Sn^{II} **17** mit der Referenz PDF # 75-0925 (SnS) und Pb^{II} **18** mit der Referenz PDF # 77-0244 (PbS) aufgeführt. Die Temperatur von 500°C scheinen bei beiden Komplexen nicht zur vollständigen Umwandlung in eine kristalline Phase ausreichend zu sein. Dies ist an dem schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnis des Pulverdiffraktogramms zu erkennen, vor allem für die Zersetzung des Präkursors **18**. Die identifizierten Reflexe aus der angestellten Zersetzung von $[\text{Pb}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **18** in Abbildung 4.20b können trotzdem eindeutig der Phase PbS zugeordnet werden.

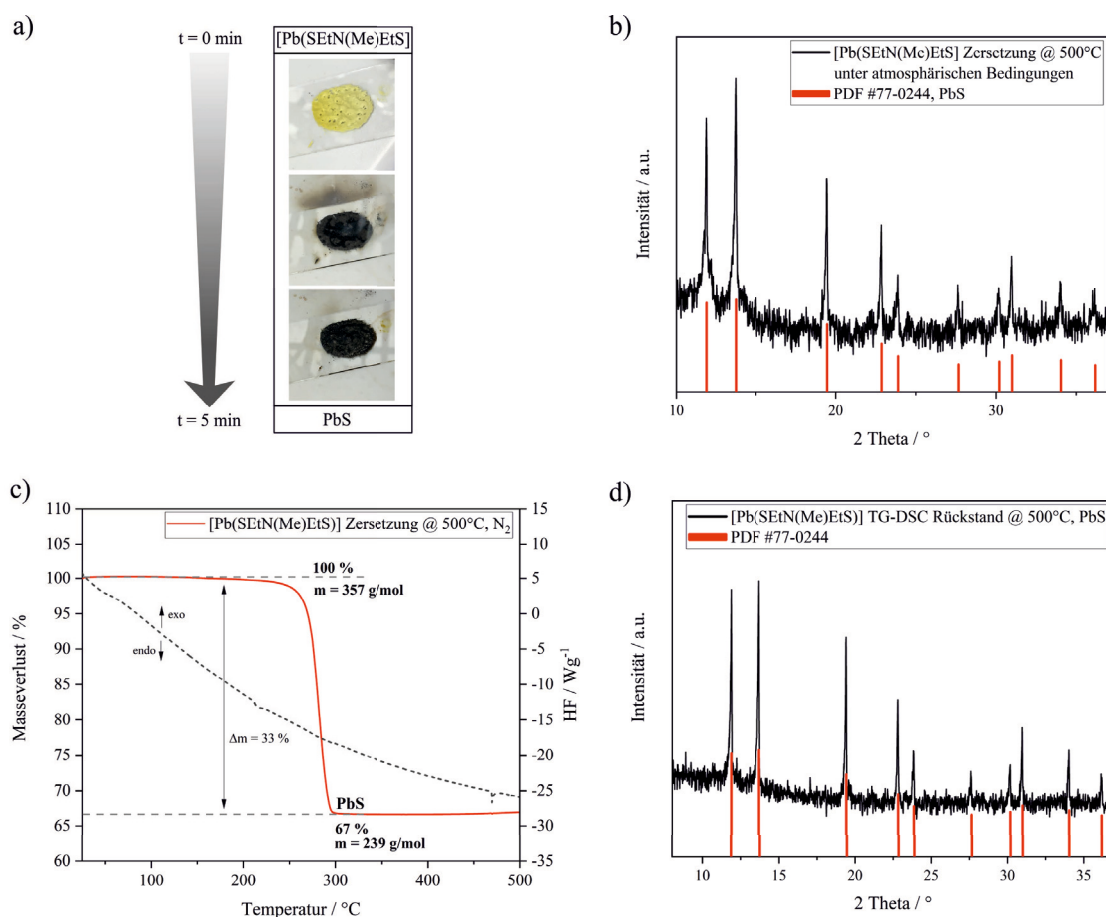


Abbildung 4.20: a) Thermische Zersetzung und optische Veränderung von $[\text{Pb}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **18** unter atmosphärischen Bedingungen auf der Heizplatte bei 500°C , b) XRPD des bei 500°C erhaltene schwarze Produkt der thermischen Zersetzung von $[\text{Pb}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **18** mit entsprechender PbS Referenz (PDF # 77-0244), c) TG-DTA Messungen von $[\text{Pb}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **18** unter N_2 bis 500°C und d) XRPD des Rückstandes der TG-DSC Messung.

Das Diffraktogramm der Präkursorszersetzung $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **17** zeigt ein deutlich geringeres Untergrundrauschen als das XRPD der Zersetzung von $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11**. Die zu identifizierenden Reflexe im Pulverdiffraktogramm in Abbildung 4.19 b sind eindeutig dem Zinn(II)sulfid (SnS) zuzuordnen. Der zersetzte Sn^{II} -Präkursor scheint bei ver-

gleichbarer Zersetzungstemperatur kürzere thermische Behandlungszeiten zur Überführung in die kristalline Zinnsulfid-Phase zu benötigen als der entsprechende Sn^{IV} -Präkursor. Thermogravimetrische Untersuchungen des Blei-Komplexes **18** unter Stickstoffatmosphäre (Abbildung 4.20 c) zeigen eine einstufige Zersetzung. Bei 220°C beginnt in einer schwach endothermen Reaktion (aufgezeigt durch die Veränderung in der DSC-Kurve (gestrichelte schwarze Kurve)) die Zersetzung des Präkursors, welche bei 300°C und einem Massenverlust von rund 33% in einem Produkt der Masse von 239 g/mol endet, was der molaren Masse von PbS entspricht. XRPD Untersuchungen des schwarzen Rückstandes aus der TG-DSC Messung bestätigen die Bildung der kristallinen PbS phase (Abbildung 4.20 d). Aus den XRPD Untersuchungen der Rückstände von der thermischen Zersetzung auf der Heizplatte sowie aus der TG-DSC Messung unter Stickstoffatmosphäre führen beide zur selben kristallinen PbS Phase (Referenz PDF # 77-0244, PbS).

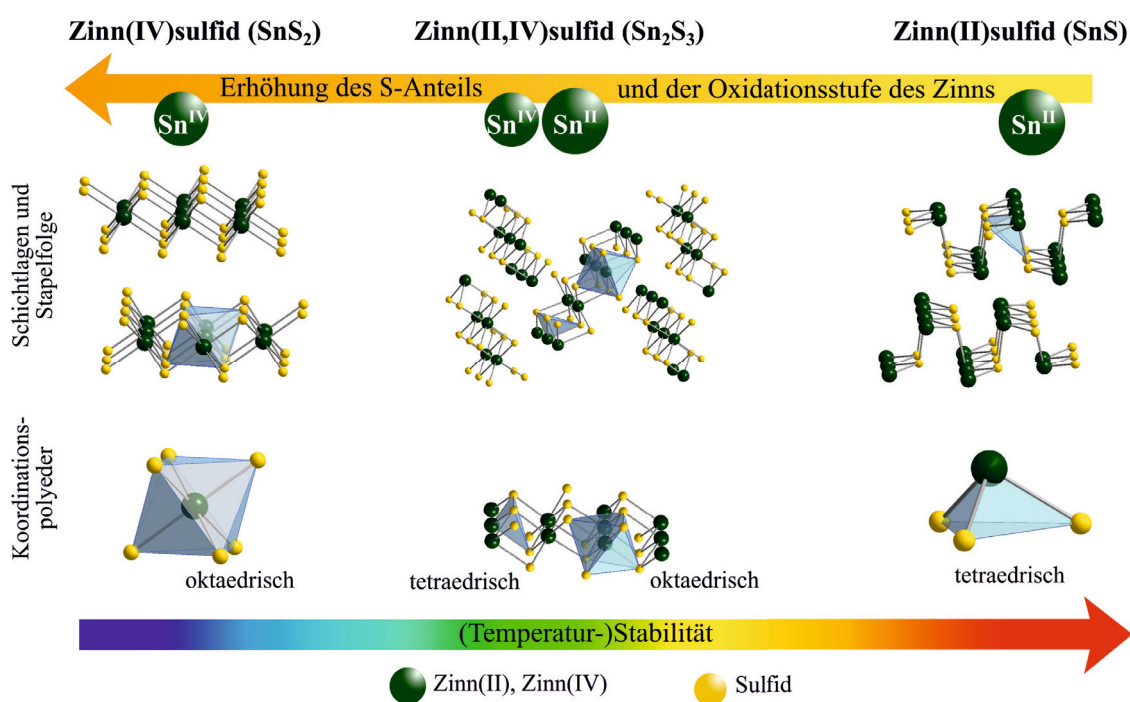


Abbildung 4.21: Darstellung der Koordinationpolyeder, Stapelfolge der Schichtlagen und (Temperatur-) Stabilitätsvergleich der drei Zinnsulfid Phasen SnS , Sn_2S_3 und SnS_2 .

Mit dieser einfachen Zersetzungsmethode konnte bei beiden synthetisierten Präkursoren **17** und **18** exemplarisch die gezielte thermische Zersetzung unter atmosphärischen Bedingungen zu den gewünschten sulfidischen Materialien (SnS und PbS) erfolgreich gezeigt werden. Die synthetisierten Präkursoren **18**, **17** und **11** erwiesen sich durch die angestellten exemplarischen thermischen Zersetzungsuntersuchungen als geeignete und luftstabile Single-Source Präkursoren, die für die Herstellung der Materialien PbS , SnS und SnS_2 angewandt werden können. Das Besondere der thermischen Zersetzungen dieser SSPs ist die Zersetzung in Anwesenheit von Sauerstoff zu den entsprechenden sulfidischen Materialien bei bereits bei moderaten Temperaturen. Dies ermöglicht eine vereinfachte Handhabung

und individuelle Zugänglichkeit zu den Materialien PbS, SnS, Sn₂S₃ und SnS₂ für geeignete Anwendungsbereiche.

Ein Vergleich der erhaltenen drei kristallinen Phasen des Zinnsulfids (SnS₂, Sn₂S₃ und SnS) im Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften, dem entsprechenden Koordinationspolyeder und dem Temperaturverhalten konnte anhand der thermischen Zersetzung des Präkursors **11** angestellt werden. In Abbildung 4.21 sind die drei Zinnsulfid Phasen mit absteigender Oxidationsstufe des Zinns und des Sulfidanteils von links nach rechts aufgeführt. Zinn besitzt zwei stabile Oxidationsstufen (Sn^{II} und Sn^{IV}) und der Übergang zwischen ihnen ist subtil.^[277,279] SnS und SnS₂ sind Verbindungen mit nur einer Oxidationsstufe des Zinnzentrums, während Sn₂S₃ eine multivalente Verbindung ist, die am besten als Sn^{II}Sn^{IV}S₃ beschrieben wird.^[277] Sn^{II} besitzt durch das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar eine verzerrt tetraedrische Anordnung, wobei die Orientierung der freien Elektronenpaare in den Abstand zwischen den benachbarten 2D SnS-Schichten gerichtet ist und die schwachen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten begünstigen.^[276,280,281] In SnS₂ formen symmetrische kantenverknüpfte Sn^{IV}-Oktaeder zweidimensionale Schichten, die durch *van der Waals* Abstände voneinander getrennt sind.^[276,282] Sn₂S₃ besitzt gleiche Anteile von Sn^{II} und Sn^{IV} und zeigt so ein Strukturmotiv von beiden Phasen auf. Sn₂S₃ besteht aus eindimensionalen Ketten aus Sn^{IV}-Oktaedern die auf einer Seite von einem Sn^{II}-Tetraeder bedeckt sind mit schwachen Wechselwirkungen zwischen den Kettensträngen, begünstigt durch die freien Elektronenpaare des Sn^{II}.^[276,277,283] In den thermischen Zersetzungsuntersuchungen von [Sn(SETN(Me)EtS)₂] **11** bei den Temperaturen 500 °C, 600 °C und 800 °C wird deutlich, dass die Bildung der jeweiligen Zinnsulfid-Phase temperaturabhängig ist (Abbildung 4.18 a, b und 4.17 a, c). Bei einer Temperatur von ungefähr 500 °C konnte aus dem Präkursor **11** die tetravalente SnS₂ Phase durch XRPD Messungen identifiziert werden (Abbildung 4.18 b). TG-DSC Untersuchungen von **11** bis 600 °C lieferten die multivalente Sn₂S₃ Phase und bei höheren Temperaturen konnte die bivalente SnS Phase isoliert werden. Die Beobachtungen von SnS als thermodynamisch stabilste Phase decken sich gut mit der Literatur, wo einige Stabilitätsmessungen und -berechnungen der einzelnen Zinnphasen angestellt wurden.^[276,277,284]

4.2.3 CVD Abscheidungen der Single-Source Präkursoren $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 13 und $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 14 und deren Materialcharakterisierung

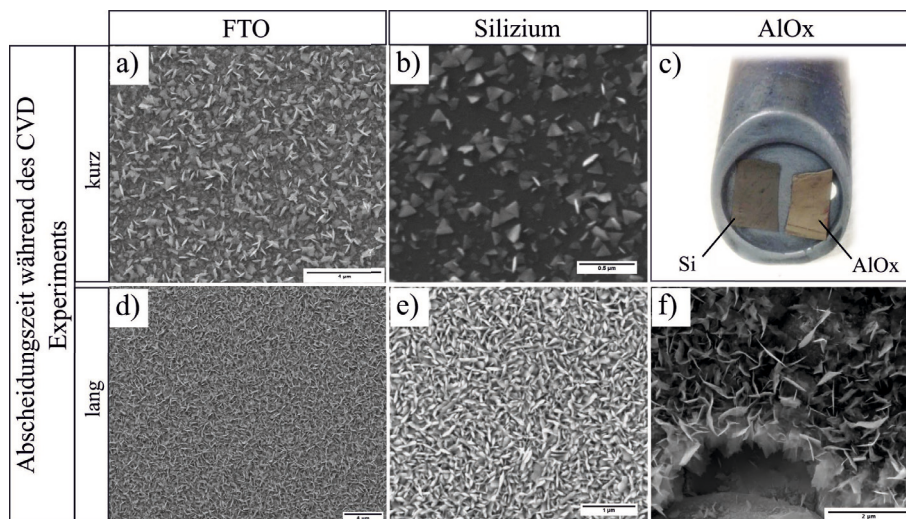


Abbildung 4.22: REM Aufnahmen der CVD Abscheidung von WS_2 auf verschiedenen Substraten (a) FTO, (b) Silizium, (c) AlOx) bei verschiedenen Abscheidungszeiten.

Die synthetisierten SSPs $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 13 und $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 14 wurden in chemischen Gasphasenabscheidungsexperimenten zum Erhalt von 2D Materialien angewandt. Standardmäßig wurden 200-300 mg des kristallinen Präkursors 13 für die CVD Abscheidungen eingesetzt. Die Ofentemperatur wurden in einem Bereich von 135-160 °C gewählt, wobei bei einer Ofentemperatur von 150 °C ein konstanter Präkursorfluss erhalten werden konnte. Als Substrattemperatur wurde 600 °C gewählt, wodurch kristalline Phasen erhalten werden konnten. Die Abscheidungszeiten von 13 wurden zwischen 30 min und 3 Stunden gewählt, je nach gewünschter WS_2 -Schichtdicke. Innerhalb den genannten Parametern konnten kristalline WS_2 Schichten in unterschiedlichen Schichtdicken auf verschiedene Substratoberflächen abgeschieden werden. Bei der gezielten Herstellung von dünnen Schichten wurden bevorzugt Siliziumsubstrate (100) verwendet, da diese im Vergleich zu den FTO und AlOx Substraten eine glattere Oberfläche besitzen und so geringe Abscheidungsmengen besser identifiziert werden konnten. In Abbildung 4.22 sind die REM-Untersuchungen unterschiedlicher CVD Abscheidungen des Präkursors $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 13 auf FTO (Abbildung 4.22 a, d), Silizium (Abbildung 4.22 b, e) und AlOx (Abbildung 4.22 f) abgebildet. Abbildung 4.22 a und b zeigen die Ergebnisse aus kurzen Abscheidungsprozessen von bis zu 30 Minuten. So sind auf dem Siliziumsubstrat in Abbildung 4.22 b deutlich die für dünne TMDC-Schichten typischen Dreiecksstrukturen zu erkennen. In Abbildung 4.22 c sind die beschichteten Silizium- und AlOx -Substrate auf dem Graphithalter gezeigt. AlOx besitzt eine weiße Oberfläche, wodurch die Beschichtung durch die erwarteten dunklen TDMC-Materialien auf diesem Substrat am deutlichsten sichtbar waren. In den Abbildungen 4.22 d-f sind die WS_2 -Beschichtungen mit Abscheidungszeiten von zwei bis drei Stunden abgebildet.

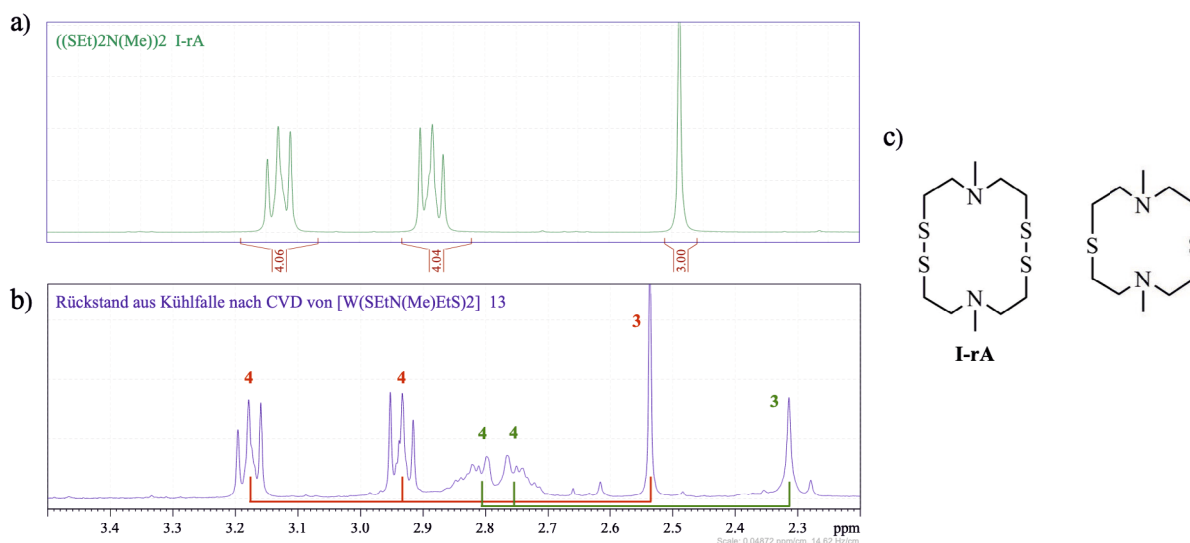


Abbildung 4.23: Analytik der Kühlfalle des CVD Prozesses von **13** a) ^1H -NMR (300 MHz, RT, CDCl_3) der dimeren Ringstruktur des Liganden **I-rA**, b) Vergleich der ^1H -NMR Spektren (300 MHz, RT, CDCl_3) des Rückstandes aus der Kühlfalle nach dem CVD Prozess mit **13** und c) zwei denkbare Ringstrukturen des Liganden.

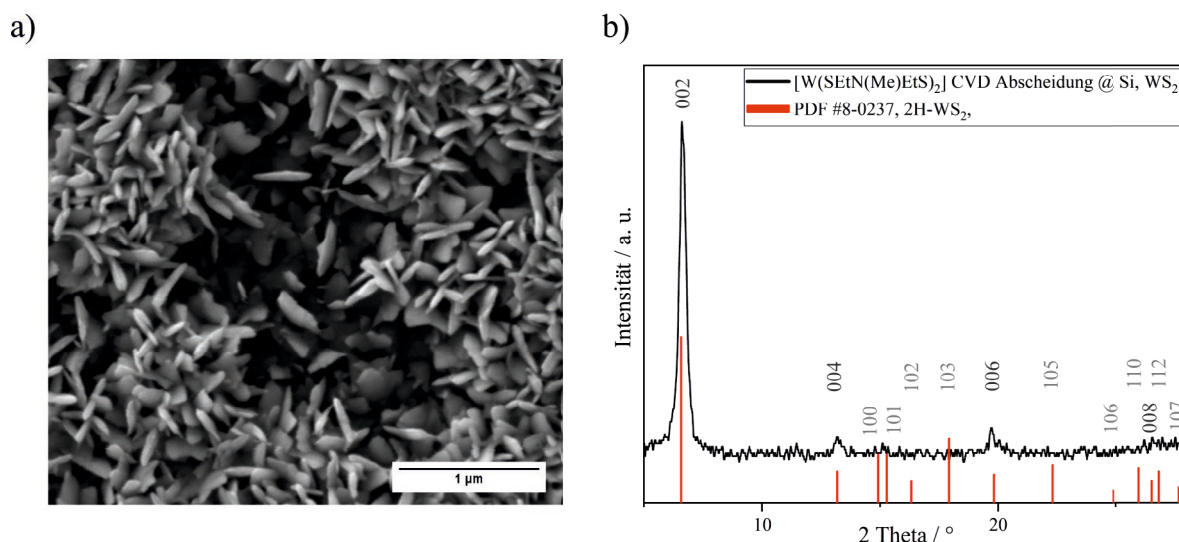


Abbildung 4.24: a) REM Untersuchungen der durch CVD Abscheidung erhaltenen WS_2 -Schicht auf Silizium bei 600°C , b) Röntgenkristallographische Untersuchung der WS_2 -Schichten mit Vorzugsrichtung (002).

NMR spektroskopische Untersuchungen des nach Vollendung des CVD Prozesses in der Kühlfalle (Aufbau einer CVD-Anlage siehe Abbildung 7.1) aufgefangenen Rückstandes lassen auf eine saubere Zersetzung des Präkursors **13** schließen. Es konnten Fragmente des Liganden identifiziert werden, die dem Ligandendimer **I-rA** von der Aufspaltung und der chemischen Verschiebung im Proton NMR Spektrum äußerst ähnlich sind (siehe Abbildung 4.23 a und b). Zusätzlich wurde noch eine weite Spezies identifiziert, die jedoch mit einer geringeren Intensität im ^1H -NMR Spektrum zu erkennen ist. Bei beiden Verbindungen lässt jeweils die Aufspaltung der Protonensignale und das integrative Verhältnis von 4:4:3 auf eine dimere Ringstruktur des Liganden schließen, da dies schon bei den analysierten dimeren Ringstrukturen der Liganden **I-rA**, **I-rB**, **I-rC** und **II-rA** identifiziert wurden. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden detektierten Verbindungen liegt möglicherweise in den unterschiedlichen Verknüpfungen der Ringstrukturen (-C-S-S-C- vs. -C-S-C- Verknüpfung) (Abbildung 4.23 c).

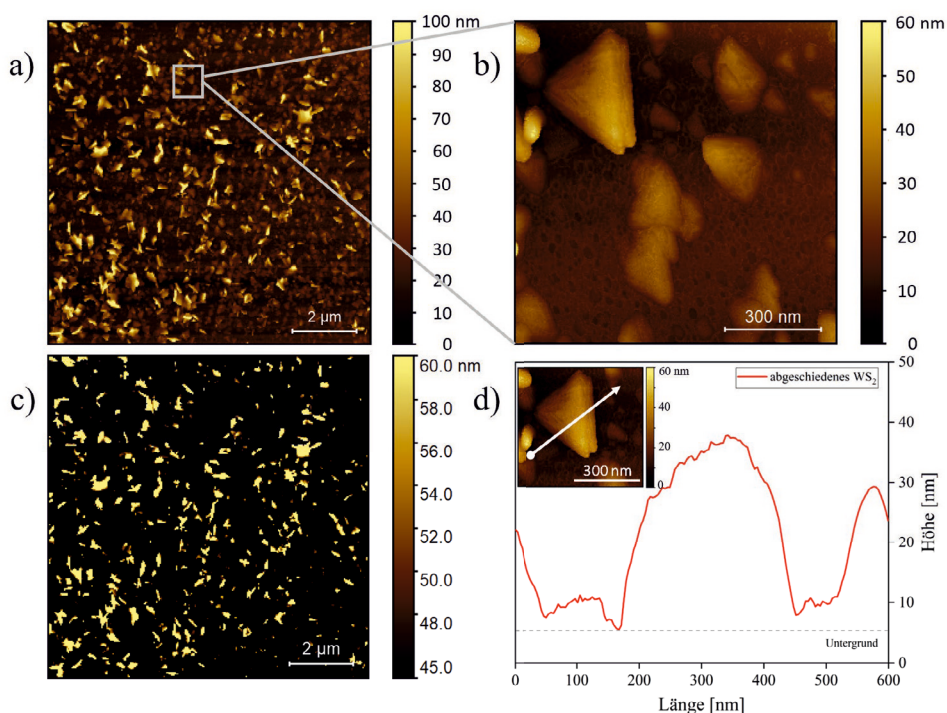


Abbildung 4.25: AFM Messung der mittels CVD abgeschiedenen WS₂ Schichten auf einem Siliziumsubstrat. a) Substratüberblick ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), b) geschichtete dreieckige WS₂-Plättchen (Strukturhöhe bis 60 nm), c) WS₂ Strukturen ab 45 nm (vertikal orientierte WS₂-Plättchen) und d) Linienprofil der dreieckigen WS₂-Plättchen.

Bei der REM-Aufnahme von WS₂-Schichten bei einer Abscheidungsdauer von ca. 2 Stunden sind vertikal aufgerichtet WS₂-Plättchen zu erkennen. Im Vergleich zu den charakteristischen dreieckigen dünnsschichtigen TDMC-Strukturen ist bei den angestellten REM und XRD Untersuchung ein bevorzugtes horizontale Wachstum ab einer bestimmten Schichtdicke entlang der 002 Richtung stattfindet. In Abbildung 4.24 ist die röntgendiffraktome-

trische Untersuchung der mittels CVD Zersetzung erhaltenen WS_2 -Schichten abgebildet. Die gemessene Abscheidung (Abbildung 4.24 a) identifiziert die Schicht als kristalline 2H- WS_2 Phase (PDF # 0-0237, 2H- WS_2) mit einer bevorzugten Wachstumsrichtung der WS_2 Kristalle entlang der 002 Orientierung. Diese bevorzugte Wachstumsrichtung aus der Substratebene heraus ist schon in vorherigen Arbeiten beschrieben worden.^[181] Somit bestätigen diese Untersuchungen das bevorzugte Wachstum entlang der 002 Richtung ab einer bestimmten Anzahl an übereinander gestapelter WS_2 -Schichten. Dieses Morphologie ist für das 2H- WS_2 -Wachstum typisch und aufgrund der großen freiliegenden aktiven Oberflächen dieser Plättchenstrukturen eignet sich die 2H-Phase besonders gut für katalytische und Energiespeicherungsanwendungen.^[182] Diese Erkenntnisse über das vertikale 2H-Phasen Wachstum wurden mittels AFM Messungen genauer untersucht. In Abbildung 4.25 bestätigen die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen der mittels CVD Zersetzung erhaltenen WS_2 Schichten die angestellten REM-Untersuchungen (Abbildung 4.22 b, e). Die topologischen Strukturmerkmale der WS_2 -Schichten auf einem Siliziumsubstrat sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Die AFM Messungen wurden in einem Nicht-Kontaktmodus durchgeführt und zeigen vertikal gewachsenen WS_2 -Strukturen ab einer Schichtdicke von 45 μm . Diese Beobachtung bestätigt die durch XRD analytische Untersuchungen ermittelte bevorzugte Wachstumsrichtung (002) des Materials (Abbildung 4.24) und ist mit den in der Literatur angestellten Untersuchungen vergleichbar.^[181] Ein exemplarisches Linienprofil der abgeschiedenen WS_2 -Strukturen zeigt dreieckige Formen mit einer Kantenlänge von ungefähr 300 μm und eine Höhe von 40 μm auf (Abbildung 4.25 b, d). Kalkulation des *van der Waals*-Abstandes von ca. 0,7 nm lassen auf eine Anzahl von rund 57 übereinander gestapelten WS_2 -Einzellagen schließen.^[146,151,158,285–287] In Abbildung 4.24 b und c sind mehrere übereinander geschichtet Facetten der Dreieckssstrukturen erkennbar.^[158,288] Die nachfolgenden Schichten orientieren sich mit steigender Anzahl der Lagen zunehmend vertikal in einer Art pyramidalen Anordnung, bis das Wachstum in plättchenartigen Strukturen aus der Substratebene heraus resultiert.^[55,181,289] Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestätigen die Bildung von kristallinen, dünnenschichtigen WS_2 -Plättchen, die mittels CVD Abscheidung des synthetisierten Single-Source Präkursors 13 erhaltenen wurden (Abbildung 4.26). Die Aufnahmen des hochauflösenden TEM (HRTEM) zeigt die geschichteten WS_2 Einzellagen mit einem Abstand von 0,67 nm zueinander und bestätigen die Ergebnisse der vorangegangenen AFM Untersuchungen. Dieser gemessene Abstand der WS_2 Lagen ist Literaturmessungen vergleichbar.^[146,151,285–287,289] In Abbildung 4.27 ist

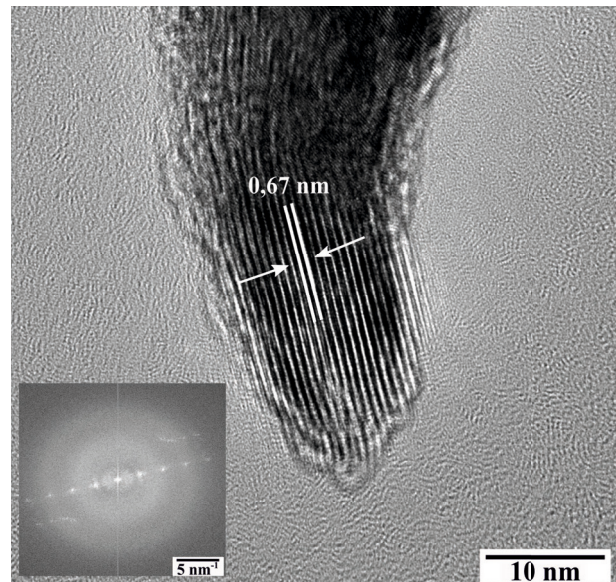


Abbildung 4.26: TEM Aufnahme eines kristallinen WS_2 -Plättchen; Bildeinsatz: Fourier Transformation des abgebildeten WS_2 -Plättchen).

die WS₂ Beschichtung von Kohlenstofffasern (carbon fibers, CFs) abgebildet. Für diese CVD Abscheidungen wurde das kohlenstoffbasierte Material auf einem Graphithalter befestigt und der synthetisierte Präkursor **13** bei einer Ofentemperatur von 150 °C an dem 600 °C heißen Substrat zersetzt. Auch auf den CFs ist das bevorzugt vertikale plättchenartige Wachstum des WS₂ Materials deutlich zu erkennen (Abbildung 4.27 a-c).

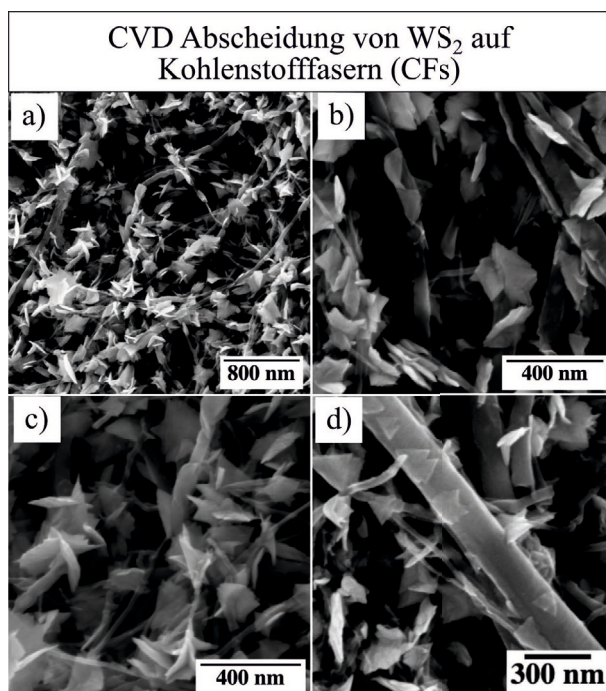


Abbildung 4.27: REM Analyse der CVD Abscheidung von WS₂ auf Kohlenstofffasern (CFs) in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Zwischen den aufgestellten WS₂-Plättchen sind auf den Kohlenstofffasern immer wieder die typischen Dreiecksstrukturen von dünn-schichtigen TMDCs zu erkennen (Abbildung 4.27 d). Das Wachstum auf den Fasern scheint vergleichbar mit dem Wachstum der WS₂-Schichten auf dem Siliziumsubstrat (Abbildungen 4.22, 4.24 und 4.25) zu sein. Anfänglich bilden sich dünne Schichten von dreieckigen WS₂-Strukturen, die bei voranschreitender Schichtdicke in Plättchen-Strukturen übergehen. Diese Strukturen lassen aufgrund der vorangegangenen Zersetzungsexperimenten darauf schließen, dass es sich bei dem auf die Kohlenstofffasern abgeschiedenen Material ebenfalls um 2H-WS₂ handelt. Durch dieses Wachstum besitzen die WS₂-Plättchen auf den CFs eine besonders große Oberfläche wodurch diese Material Einsatz in katalytischen oder Energiespeicherungsbereichen findet.^[182] Auf den Fasern sind Strukturen zu erkennen, bei denen einige der genannten WS₂-Plättchen jeweils mit einer Kante blütenförmig zusammengewachsen sind (Abbildung 4.27 c), was in der Literatur bis lang noch nicht beschrieben wurde. Mittels chemischer Gasphasenabscheidung kann durch die gezielte thermische Zersetzung des Präkursors **13** WS₂ auf verschiedene Oberflächen in variierbarer Schichtdicke abgeschieden werden. Damit bietet diese molekulare Vorstufe einen neuen und zuverlässigen Zugang zum 2D Material

WS₂. Die Möglichkeit auf unterschiedlichen Oberflächen WS₂ abscheiden zu können bietet Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen. So können die Abscheidungen auf FTO z.B. zur Reaktion von Wasserstoffentwicklung (engl.: *hydrogen evolution reaction (HER)*) genutzt werden.^[52,290–292] Nach der erfolgreichen CVD-Zersetzung des Präkursors **13** wurden Zersetzungsuntersuchungen des Präkursors [Ti(SETN(Me)EtS)₂] **14** zum TiS₂ angestellt.

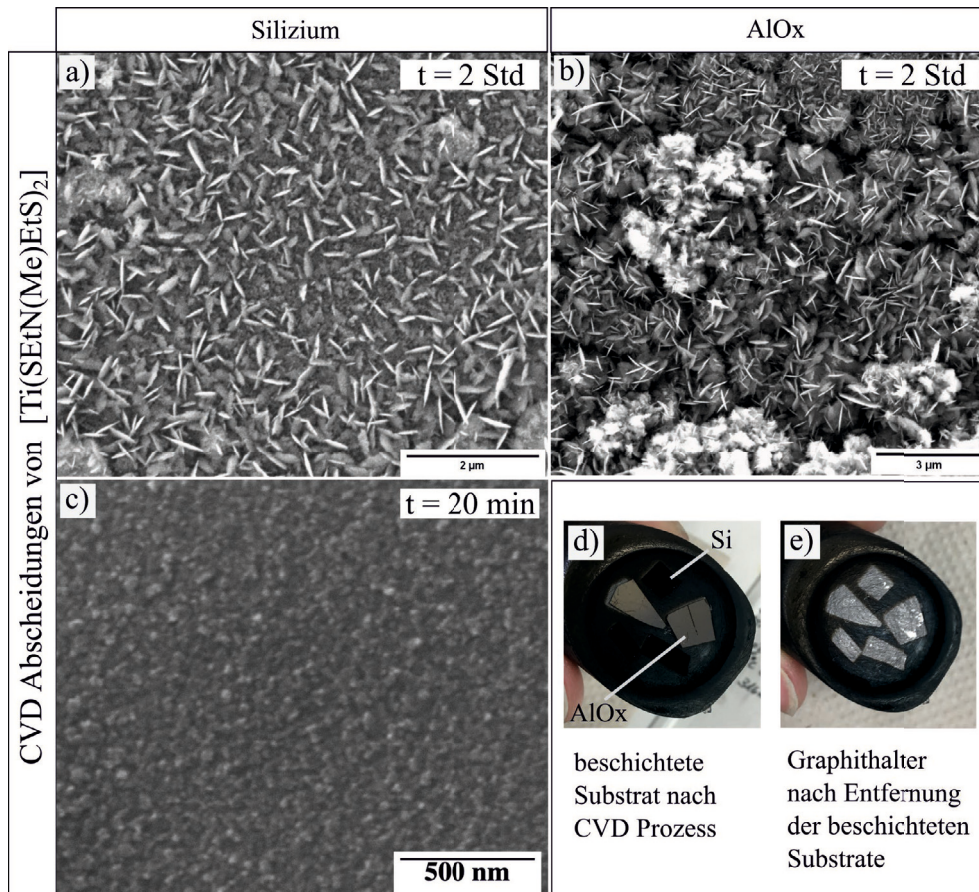


Abbildung 4.28: REM Analyse der CVD Abscheidung von TiS₂ auf verschiedenen Substraten (a) Silizium, b) FTO jeweils eine dicker abgeschiedene Schicht), c) dünne Schicht auf Silizium abgeschieden, d) und e) Abscheidung auf dem Substrathalter deutlich sichtbar.

Bei einer Präkursortemperatur von 175 °C und einer Substrattemperatur von 650°C wurden nach einer Abscheidungszeit von einer Stunde TiS₂-Schichten erhalten (Abbildung 4.28 a und b). Um das Wachstum auf unterschiedlichen Oberflächen zu untersuchen wurden die Substrate Silizium und AlOx gewählt (Abbildung 4.28 d, e). REM Untersuchung der Substrate zeigen eine erfolgreiche Abscheidung und das Wachstum von blättchenartigen Strukturen. Dieses Wachstum ist sowohl in der Literatur bekannt,^[293,294] als auch bei den zuvor angestellten WS₂-Abscheidung schon diskutiert. Bei einer deutlich kürzeren Abscheidungszeit von rund 15 Minuten wurden kleinere partikelartige Strukturen auf dem Siliziumsubstrat anhand von REM Untersuchungen identifiziert (Abbildung 4.28 d).

Ein derartiges Wachstum wurde schon bereits zuvor in der Literatur beschrieben und meist bei plasmaunterstützten Zersetzungen beobachtet.^[295,296] Die XRD Untersuchungen (Abbildung 4.32) der beschichteten Substrate zeigten keine Reflexe, was auf eine zu dünn abgeschiedene TiS_2 -Schicht oder die Abscheidung eines amorphen Produktes schließen lässt. Deswegen wurden die selben Schichten mittels XPS Untersuchungen analysiert und die Anpassung der Signale in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.^[51,297]

In den angestellten XPS Untersuchungen wurde ein ungewöhnlich hoher Anteil an Kohlenstoff auf der Probe detektiert (Abbildung 4.32 a). Dieser Anteil ist zu hoch um als Verunreinigung aus der Umgebungsatmosphäre zu stammen. Genauere Untersuchungen des Kohlenstoffsignals ergaben zum Teil organische Reste, die an den detektierten Kohlenstoff gebunden sind (Abbildung 4.32 c).

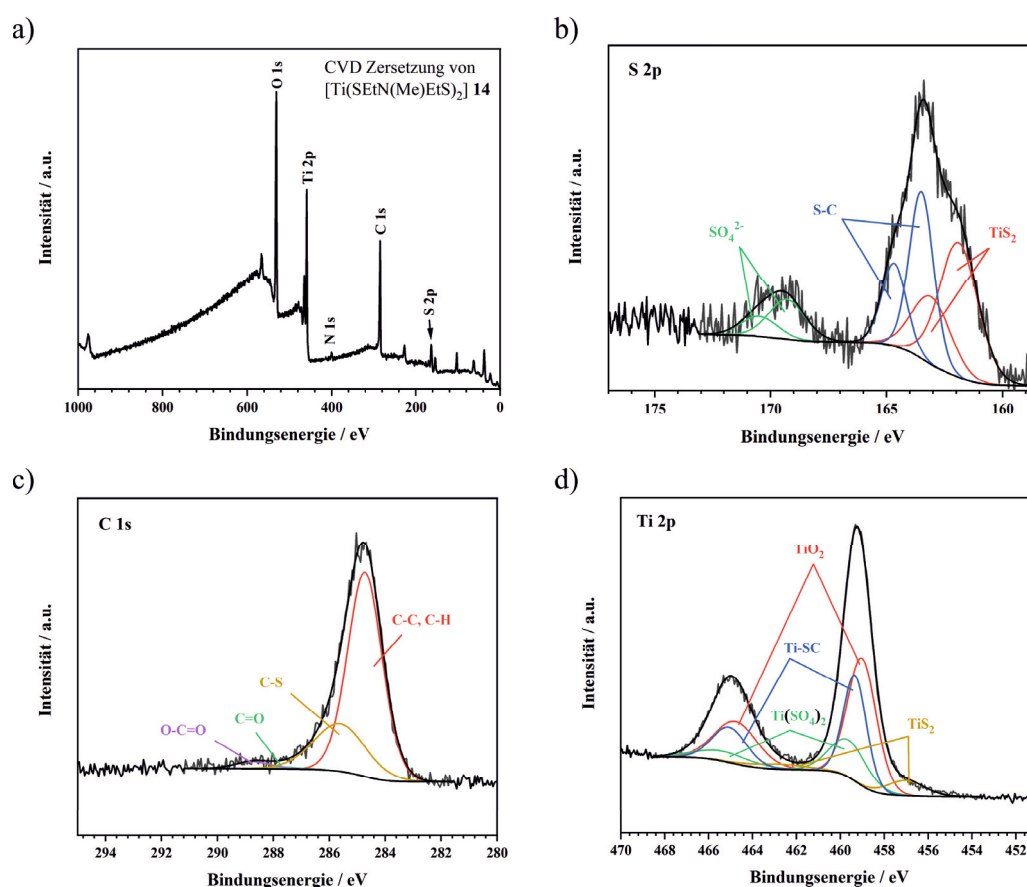


Abbildung 4.29: XPS Spektren der CVD Zersetzung von $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 14. a) Übersichtsspektrum, b) hochaufgelöstes S 2p Spektrum, c) hochaufgelöstes C 1s Spektrum und d) hochaufgelöstes Ti 2p Spektrum.

Das Fitting^{vi} der dominantesten Signale zeigen zum einen das Vorhandensein von C-C

^{vi}Fitting ist ein englischer Begriff, der die mathematische Anpassung eines oder mehrerer Integrale unter eine gemessene Signalfläche beschreibt. Da für diesen Begriff keine absolut passende deutsche Übersetzung gefunden wurde, wird für die Analyse der XPS Untersuchungen in dieser Arbeit der englische

und C-H Bindungen (rot) bei einer Bindungsenergie von knapp unter 285 eV und zum andern C-S Bindung (gold) bei einer Bindungsenergie von ca. 286 eV. Diese Bindungstypen können einer unvollständigen Zersetzung des Präkursors zugeordnet werden, was sich ebenfalls in den hochaufgelösten Spektren des Schwefels und des Titans widerspiegelt, die im folgenden besprochen werden. In jedem der zwei koordinierten Liganden innerhalb eines Komplexes existieren zwei C-S Bindung, d.h. in dem gesamten Ti-Komplex **14** ist dieser Bindungstyp in Summe vier mal vorhanden. Ähnlich verhält es sich mit den C-C und die C-H Bindungen, die in den Ethanthiol-Ketten des Komplexes mehrfach vorkommen. Das Fitting der Kohlenstoffsignale im Hochaufgelösten C 1s Spektrum lässt sich bei Bindungsenergien kurz über 288 eV und von ca. 289 eV (grün) C=O (grün) und O-C=O (lila) Bindungen zuordnen, die auf eine Oxidation des auf der Oberfläche befindlichen und aus der Umgebungsluft stammenden Kohlenstoff rückschließen lassen. Im hochaufgelösten Spektrum des Schwefels (Abbildung 4.32 b) sind zwei unterschiedliche Spezies detektiert, die sich jeweils aus zwei Dubletts mit unterschiedlichen Bindungsenergien zusammensetzen. Die rot eingefärbten Peaks bei niedrigeren Bindungsenergien von ca. 161,5 und 163 eV können dem gewünschten TiS_2 zugeordnet werden. Zusätzlich liegt bei ähnlicher Bindungsenergie (163,5 und 165 eV) das Peak-Dublett des Schwefels, an welchen organische Reste (blau, S-C) gebunden sind.

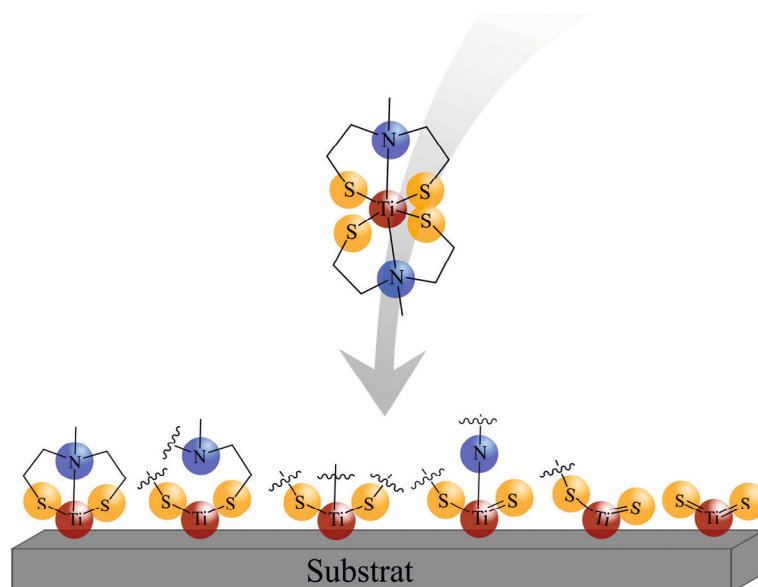


Abbildung 4.30: Darstellung möglicher Zersetzungsfragmente des Komplexes **14** auf der Substratoberfläche.

Wie schon für das hochaufgelöste Spektrum des Kohlenstoffs beschrieben existieren innerhalb des Komplexes **14** vier Ti-S-C Bindungen, wodurch die Existenz dieses Signal plausibel erklärt werden kann. Zusätzlich zeigt das Fitting bei einer Bindungslänge von 169,5 eV (SO_4^{2-} , grün) eine Oxidation des Thiolats zum Sulfat. Betrachtungen des hochaufgelöste Spektrum des Titans (Ti 2p) (Abbildung 4.32 d) bestätigen die Spezies aus den

Begriff ‚Fitting‘ oder in manchen Fällen die deutsche Übersetzung ‚Anpassung‘ verwendet.

zuvor diskutierten hochaufgelösten Spektren des Kohlenstoffs und Schwefels. Die gemessenen Dublett-Signale des Titans bei Bindungsenergien von ca. 457 und 463 eV (gold) sind dem gewünschten TiS_2 zuzuordnen. Bei höheren Bindungsenergien von 459 und 465 eV (rot) identifizieren die Anpassungen der Signale das TiO_2 . Des weiteren wird ein Peak-Dublett (blau) bei sehr ähnlichen Bindungsenergien detektiert, welches eindeutig auf eine Titansulfid Bindung hindeutet wobei der Schwefel weiteren organischen Rest an sich gebunden hat. Zusätzlich wird ein Peak-Dublet (grün) bei 460 und 465 eV dem Oxidationsprodukt $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ zugeordnet. Wie aus dem Übersichtsspektrum in Abbildung 4.32 a schon zu erkennen ist, wurde Sauerstoff ebenfalls auf der Oberfläche der Probe gemessen. Dieser Sauerstoff führt zur teilweisen Oxidation der abgeschiedenen TiS_2 -Schicht. Daher konnten in den einzelnen hochaufgelösten Spektren Oxidationsprodukte des Präkursors und Fragmenten dieses Komplexes aufgezeigt werden. Zusätzlich ist im Übersichtsspektrum die Detektion von Stickstoff erkennbar. Zusammen mit den Erkenntnissen aus den hochaufgelösten Spektren für Schwefel, Kohlenstoff und Titan lässt sich der Rückschluss ziehen, dass die Zersetzung des Komplexes $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14** bei der angewandten Substrattemperatur von 650°C nicht vollständig zum reinen TiS_2 verlaufen ist. In allen aufgenommenen Spektren sind Signale identifiziert, die auf den Verbleib von organischen Resten des Liganden hindeuten. Damit führen die Analysen aller einzelnen hochaufgelösten Spektren (S 2p, C 1s und Ti 2p Abbildung 4.32) eindeutig zum selben Ergebnis. Der eingesetzte Präkursor **14** zersetzt sich bei den verwendeten Parametern nicht vollständig und bei beschriebenen CVD Abscheidung des Komplexes noch kein reines, kristallines TiS_2 abgeschieden werden. Durch den Verbleib von organischen Fragmenten der koordinierten Liganden blieb die abgeschiedene Schicht amorph, was sich schon anhand der durchgeführten XRD Messung dieser Schicht angedeutet hat. Die amorphe Schicht scheint empfindliche gegenüber Oxidation durch den Luftsauerstoff zu sein, was durch die Bildung von TiO_2 (Abbildung 4.32 d), sowie den identifizierten Spezies SO_4 (Abbildung 4.32 b) und $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (Abbildung 4.32 c) deutlich wird. In Abbildung 4.35 sind exemplarisch einige Zersetzungsfragmente von organischen Resten dargestellt, die sich durch die XPS-Messungen nachweisen ließen. Zusätzlich bietet die amorphe, nicht vollständig zersetzte Schicht des Komplexes **14** mehr Möglichkeiten zur Oxidation als vollständig abgeschlossene Schichten von kristallinem TiS_2 .

4.3 Synthese und Charakterisierung von Metaldithiolat-Komplexen

4.3.1 Monomere Komplexe der allgemeinen Formel $([\text{M}^{\text{II}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})])$ mit $\text{M}^{\text{II}}=\text{Ge}$, Sn , Pb), sowie deren materialorientierte Zersetzung (MS ; $\text{M} = \text{Ge}^{\text{II}}$, Sn^{II} , Pb^{II})

Durch den stark stabilisierenden Chelat-Effekt des Liganden **I-a** wird der Austausch von monodentate Liganden begünstigt. Dieser Effekt konnte im vorangegangenen Abschnitt für die vierwertigen Metallionen mit je zwei Äquivalenten des Liganden erfolgreich aufgezeigt werden. Die Reaktion von zweiwertigen Metallionen mit einem Äquivalent des Liganden sollte vergleichend untersucht werden (Abbildung 4.31). Eine schematische Darstellung der erwarteten Molekülstruktur ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Dazu wurde der Ligand **I-a** bei Raumtemperatur in eine stark verdünnte Toluollösung von jeweils $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ **1**, $\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ **2** und **3** und $\text{Ge}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ **4** zur Reaktion ge-

bracht. Die langsame Zugabe des Liganden **I-a** zu einer orangen toluolischen Lösung von $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ **1** im Stoffmengenverhältnis von 1:1 führte erst zu einer Bildung von hellen Schlieren, die sich immer wieder auflösten. Erst nach der Zugabe des gesamten Volumen von **I-a** entstand ein schwach gelber Niederschlag. Das schwach gelbe Produkt wurde mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen und unter vermindertem Druck vom restlichen Lösungsmittel befreit. Die Reaktion von $\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ **2** in Toluol mit **I-a** im äquivalenten Verhältnis führte sofort zur Ausbildung eines feinkristallinen gelben Niederschlags **18**. Dieses kristalline Produkt wurde ebenfalls mit *n*-Heptan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Eine toluolische Lösung von $\text{Ge}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ **4** wurde im molaren Verhältnis von 1:1 tropfenweise mit **I-a** versetzt. Die leicht orange gefärbte Germanium(II)-Lösung entfärbte sich bei der Zugabe des Liganden stetig. Nach weiterer Ligandenzugabe trübte die Lösung langsam ein, bis schließlich ein farbloser Niederschlag erhalten wurde.

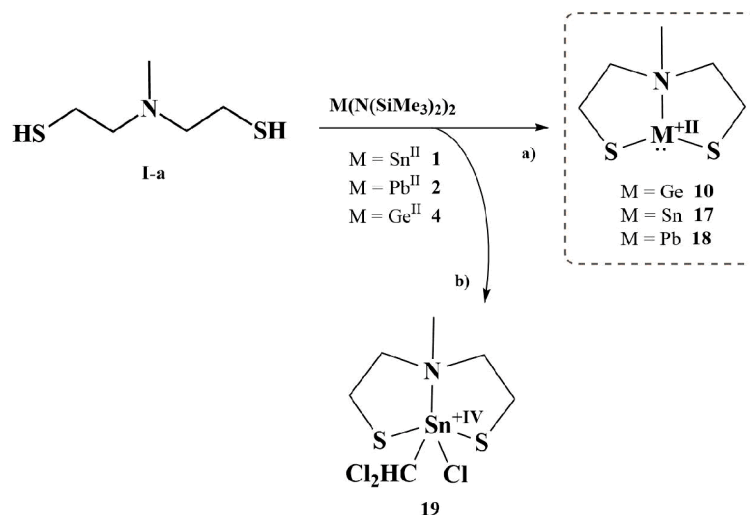


Abbildung 4.31: Synthese a) der M^{II} -Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{M}^{\text{II}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ mit $\text{M} = \text{Ge}$ **10**, Sn **17**, Pb **18** und b) der oxidativen Addition von Chloroform an die Sn^{II} -Verbindung unter Bildung eines Sn^{IV} -Komplexes **19**.

Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck blieb ein farbloser Feststoff zurück, der mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Die gebildeten Metall-Komplexe **10**, **17** und **18** wurden durch eine Kombination von 1D und 2D-Experimenten in Lösung NMR spektroskopisch untersucht. Im Zuge der Charakterisierung dieser Verbindung in Lösung wurden lösungsmittelabhängige Verschiebungen und Variationen in der Aufspaltung der detektierten Signale, vor allem für die Komplexe **17** und **18** beobachtet. Um dieses Phänomen ausreichend zu untersuchen wurden die selben Komplexe in einer Reihe von unterschiedlichen Lösungsmitteln NMR spektroskopisch untersucht. Die lösungsmittelabhängigen Verschiebungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. In den ^1H , ^{13}C -Korrelations NMR-Spektren für die drei Komplexe **10**, **17** und **18** können jeweils in Summe 11 Protonen-Signale drei chemisch inäquivalenten Kohlenstoffsignalen zugeordnet werden. Je zwei Resonanzen mit dem sel-

ben Siganalvorzeichen im ^{13}C -APT NMR-Spektrum können den Ethanthiol-Ketten zugewiesen werden. Das hochfeldigste Signal ist den Kohlenstoff-Atomen an der Thiolfunktion zuzuordnen und das tieffeldverschobene Signal den Kohlenstoff-Atomen neben dem verbrückenden Amin. Das ^{13}C -Signal mit einem entgegengesetzten Vorzeichen ist in allen drei Komplexen der Methylfunktion zugehörig. Bei höheren chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR Spektrum befinden sich für alle drei Komplexe **10**, **17** und **18** die Protonensignale der Ethanthiol-Ketten des koordinierten Liganden. Bei geringeren chemischen Verschiebungen ist für alle drei Komplexe das Singulett der Methylgruppen-Protonen zu detektieren. Bei dem Germanium-Komplex **10** spalten die CH_2 -Signale in Chloroform in zwei Multiplett-Bereiche mit einer chemischen Verschiebung von 2,59-2,66 ppm und 2,78-2,86 ppm auf. Die Methylgruppe kann bei einer chemischen Verschiebung von 2,39 ppm detektiert werden. Im Vergleich liegen die CH_2 -Protonen bei einer NMR spektroskopischen Untersuchung in deuteriertem DMSO in einem Bereich von 2,53-2,58 ppm und 2,70-2,77 ppm. Sie sind damit zu tieferem Feld verschoben, während die Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 2,30 ppm lokalisiert ist und damit kaum verschoben ist.

In deuteriertem Benzol ist für den Sn-Komplex **17** das Singulett der Methyl-Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 1,83 ppm zu finden und die CH_2 -Resonanzen der Ethanthiol-Ketten spalten in vier Multiplets mit chemischen Verschiebungen im Bereich von 2,24-2,33 ppm, 2,34-2,44 ppm, 2,78-2,89 ppm und 2,91-3,02 ppm auf. NMR spektroskopische Messungen von **17** in deuteriertem DMSO ergaben dagegen eine Aufspaltung in drei chemisch inäquivalenten Protonen-Signalen. Die Methylgruppe ist bei einer chemischen Verschiebung von 2,48 ppm detektiert worden und somit im Vergleich zu den Messungen in deuteriertem Benzol um 0,65 ppm tieffeld verschoben. Ebenso fallen die Signale der Ethanthiol-Ketten jeweils auf zwei Signale mit einem integrativen Verhältnis von 4 zusammen und sind tieffeldiger verschoben im Vergleich zu den entsprechenden CH_2 -Resonanzen in C_6D_6 . In deuteriertem Chloroform kann die Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 2,80 ppm detektiert werden. Sie ist damit im Vergleich zu der Messung in deuteriertem Benzol um fast 1 ppm verschoben. Die Protonensignale der Ethanthiol-Ketten spalten in nur noch drei Multiplet-Signale auf. Für **17** befinden sich die Ethanthiol-Signale in Chloroform bei chemischen Verschiebungen im Bereich von 3,03-3,10 ppm und 2,83-2,90 ppm/2,95-3,00 ppm und liegen damit näher beieinander und sind zu tieferem Feld verschoben als in der Benzollösung. Zusätzlich ist für die Verbindung **17** in Chloroform eine chemische Verschiebung des Sn^{II} -Signals im erwarteten Bereich von 0 bis 90 ppm nicht zu finden. Stattdessen kann ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -134 ppm detektiert werden, was auf ein Zinnzentrum in der Oxidationsstufe +IV mit einer höheren Koordinationszahl hindeutet. Im Kohlenstoff-NMR-Spektrum ist zusätzlich ein weiteres Signal bei 44,9 ppm mit selbem Vorzeichen wie die Methylgruppe erkennbar und im Protonen-NMR-Spektrum kann ein weiteres Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2,53 ppm detektiert werden. Dieses Protonensignal kann keinem ^{13}C -Signal zugeordnet werden. In den ^1H , ^{13}C -NMR-Korrelationsspektren ist kein Kreuzsignal auf eines der anderen Protonen- oder Kohlenstoffsignale erkennbar. Dieses Signale korrelieren mit keinen Signalen des koordinierten Liganden **I-a**, sondern stammen von einem zusätzlich an das Metallzentrum koordinierten Fragment aus der Reaktion. Die Resonanzen für den Pb-Komplex **18** spalten in deuteriertem Benzol in fünf chemisch inäquivalente

^1H -NMR-Signale auf. Das Singulett für die Methylgruppen-Protonen befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 1,77 ppm. Die CH_2 -Protonen der Ethanthiol-Ketten spalten in vier Multipletts mit unterschiedlichen chemischen Verschiebung im Bereich von 2,45-2,56 ppm, 2,75-2,89 ppm, 3,37-3,48 ppm und 3,62-3,73 ppm auf. Die Methylresonanz für **18** in Chloroform liegt bei einer chemischen Verschiebung von 2,45 ppm und ist im Vergleich zum Protonen-NMR-Spektrum aus deuteriertem Benzol um ca. 0,7 ppm zu tieferem Feld verschoben. In Chloroform spalten die einzelnen Ethanthiol-Protonenbereiche in insgesamt vier Multipletts auf, die bei chemischen Verschiebung im Bereich von 3,48-3,66 ppm/3,67-3,87 ppm und 3,03-3,22 ppm/3,23-3,40 ppm lokalisiert sind.

Tabelle 4.4: Lösungsmittelabhängigkeit der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signallage und -aufspaltung, sowie die ^{119}Sn - und ^{207}Pb -Verschiebungen der Komplexe **17** und **18** (mit *) gekennzeichnete Resonanz sind dem Produkt der oxidativen Addition von **17** in Chloroform zuzuordnen).

Komplex deuteriertes Lösungsmittel		[Pb(SEtN(Me)EtS)] 18			[Sn(SEtN(Me)EtS)] 17		
		entsprechende chemische Verschiebungen [ppm] mit integrativem Protonenverhältnis					
		-SCH ₂ CH ₂ N-	-NCH ₂ CH ₂ S-	-CH ₃	-SCH ₂ CH ₂ N-	-NCH ₂ CH ₂ S-	-CH ₃
C ₆ D ₆	¹ H	3,37-3,48 (2H)	2,45-2,56 (2H)	1,77 (3H)	2,78-2,89 (2H)	2,24-2,33 (2H)	1,83 (3H)
		3,62-3,73 (2H)	2,75-2,89 (2H)		2,91-3,02 (2H)	2,34-2,44 (2H)	
	¹³ C	-	-	-	26,0	62,3	44,3
DMSO d-6	¹ H	3,36-3,54 (4H)	2,90-3,05 (2H)	2,42 (3H)	2,83-2,95 (4H)	2,60-2,82 (4H)	2,48 (3H)
			3,09-3,25 (2H)				
	¹³ C ²⁰⁷ Pb ¹¹⁹ Sn	27,1	66,3 2852 (Pb ^{II})	44,2	26,8	62,3 124 (Sn ^{II})	42,7
CDCl ₃	¹ H	3,48-3,66 (2H)	3,03-3,22 (2H)	2,45 (3H)	3,03-3,10 (4H)	2,83-2,90 (2H)	2,81 (3H)
		3,67-3,87 (2H)	3,23-3,40 (2H)			2,95-3,00 (2H); 2,53 (1H) ^{*)}	
	¹³ C ¹¹⁹ Sn	26,4	65,1	43,6	24,4	57,9 -134 (Sn ^{IV}) ^{*)}	43,4; 44,9 ^{*)}

Durch NMR spektroskopische Untersuchungen des Komplexes **18** konnte eine Bleisignal ^{207}Pb -Resonanz mit einem sehr schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnis einer frisch angesetzten Probe in DMSO-d6 bei einer chemischen Verschiebung um 2850 ppm identifiziert werden. Dieses Phänomen ist bei Bleikomplexen bekannt, wenn ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Spezies (z.B. Dimer- / Trimer- Spezies des Komplexes) in Lösung vorliegt und der Austausch zwischen diesen Spezies schneller stattfindet als die Relaxation des gemessenen Blei-Spins.^[298,299] Diese Beobachtung deutet auf die Anwesenheit des gewünschten Blei^{II}-Komplexes mit einem koordinierten Ligand, wie in Abbildung 4.32 dargestellt, hin. Durch die reaktive, entschirmte Seite des Metallions kann es auf der anderen Koordinationshalbseite leicht zu Austauschreaktionen in Lösung kommen.^[298,300] Die chemische Verschiebung des Blei-Kerns bestätigt den tridentat koordinierten Pb^{II} -Kern durch einen weichen Liganden, in diesem Fall den (*weich-hart-weich*) SNS-Liganden

I-a.^[301,302] Die unterschiedlichen Kohlenstoff- und Protonenresonanzen für die Komplexe **10**, **17** und **18**, sowie die Verschiebungen der Blei- und Zinn-Kerne, sind in in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Die angestellten XRPD Untersuchungen zur Unterstützung der Strukturaufklärung führten aufgrund der amorphen Beschaffenheit des getrockneten Produktes **17** zu keinem Ergebnis.

Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigten das erwartete Molekül-Ion-Signal sowohl des Sn^{II}-Komplexes **17** bei $m/z = 269$, als auch des Blei(II)-Komplexes **18** bei $m/z = 357$.

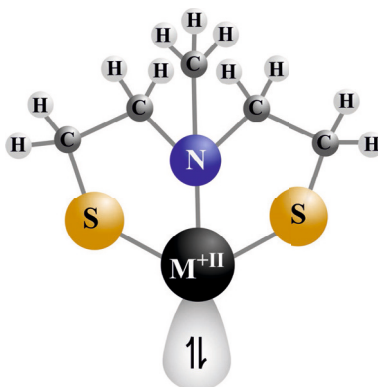


Abbildung 4.32: Erwartete Molekülstruktur von **10**, **17** und **18** mit der allgemeinen Formel $[M^{II}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ ($M^{II} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

Durch die tridentate Koordination nur eines Liganden, findet eine Abschirmung des Metallzentrums auf nur einer Koordinationshalbssphäre statt, wodurch die zweite Halbsphäre des Komplexes entschirmt wird (Abbildung 4.32). Durch diese halbsphärische Entschirmung des Metallzentrums wird eine reaktive Spezies gebildet und das Metallzentrum für weitere Reaktionen, wie z.B. oxidativen Additionen, bereit gestellt. Wie bereits durch die NMR spektroskopischen Untersuchungen der Sn^{II}-Verbindung **17** in Chloroform ersichtlich, scheint hier eine Oxidation des Zinnzentrums mit einer Addition einer weiteren Spezies an das Metallion stattzufinden. Solche oxidativen Additionen von Chloroform, Halogenen und Chloroalkylen zum Teil in Kombination mit einem tridentat koordinierten Liganden an ein Metallzentrum wurden bereits in der Literatur diskutiert und im Arbeitskreis *Mathur* bereits erfolgreich durchgeführt.^[221,303–306]

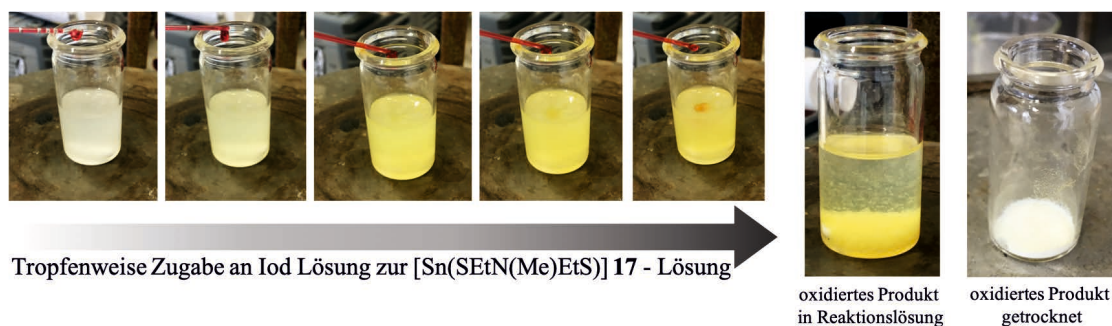


Abbildung 4.33: Gezielte oxidative Addition von Iod an $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **17** in Toluol.

Zur genaueren Untersuchung der oxidativen Additionseigenschaften des Komplexes $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **17** wurde in eine toluolischen Lösung von **17** eine Iod-Lösung zugegeben (Abbildung 4.33). Die farblose Sn^{II} -Lösung färbte sich stetig gelblicher und ein voluminöser Feststoff bildete sich.

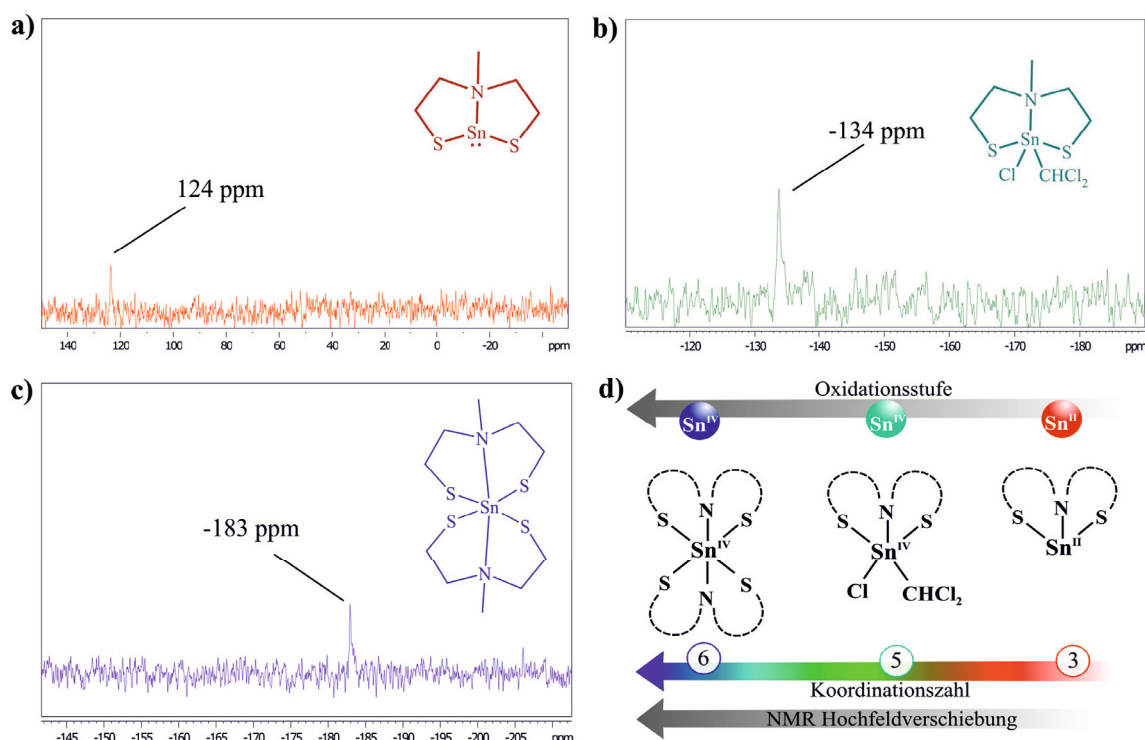


Abbildung 4.34: Vergleich der chemischen Verschiebung der ^{119}Sn -NMR Spektren von a) $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ **17** in $\text{DMSO}-d_6$, b) $[\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})\text{ClCHCl}_2]$ **19** in CDCl_3 und c) $[\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11** in CDCl_3 , sowie d) der Einfluss der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Zinnzentrums auf die chemische Verschiebung.

NMR spektroskopische Untersuchungen in $\text{DMSO}-d_6$ des schwer löslichen Zinn-Produktes

zeigten eine chemische Verschiebung des Zinn Kerns von -134 ppm, was erneut auf eine Sn^{IV} -Spezies mit einer Koordinationszahl von fünf hinweist. Die NMR spektroskopischen Untersuchungen der oxidativen Addition des Komplexes **17** in Chloroform stimmen mit den Analysen der gezielten oxidativen Addition von Iod an den Sn^{II} -Komplex gut überein. In Abbildung 4.34 a-c sind die ^{119}Sn -NMR Spektren von **17** (rot) in DMSO- d_6 , **19** (grün) in CDCl_3 und **11** (blau) zum direkten Vergleich dargestellt. Der Komplex **17** besitzt eine chemische Zinn-Verschiebung von 124 ppm. Diese Verschiebung deutet auf die Anwesenheit eines Sn^{II} -Kerns in einer tridentaten Koordination hin.^[220,221] Der Sn-Komplex **19** besitzt eine chemischen Verschiebung von -134 ppm. Diese deutliche Hochfeldverschiebung ist ein Hinweis auf die Oxidations des Metallzentrums ($\text{Sn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Sn}^{\text{IV}}$) und zeigt das Zinnzentrum in einer Koordinationsumgebung von fünf.^[221,273] Der Komplex **11**, in dem das Zinnzentrum die Oxidationsstufe +IV und eine Koordinationszahl von 6 besitzt, ist bei einer chemische Verschiebung des ^{119}Sn -NMR Signals von -182 ppm detektiert und stimmt mit der Literatur überein.^[273] Die ^{119}Sn -NMR Resonanz von **19** liegt damit zwischen den Signalen der Komplexe **17** und **11**. Dieser NMR spektroskopische Vergleich bestätigt die erhaltenen Ergebnisse über die Oxidationsstufe und die Anzahl der koordinierten Liganden an das Zinnzentrum. In Abbildung 4.34 d sind die Ergebnisse der NMR Untersuchungen der drei Zinnkomplexe **11**, **17** und **19** zusammengestellt. Mit steigender Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Zinnzentrums wird das ^{119}Sn -NMR Signal zunehmend zu höherem Feld verschoben. Die aus einer Chloroform-Lösung von **17** isolierten farblosen Kristalle wurden mittels röntgendiffraktometrischen Untersuchungen analysiert. Die ermittelte Molekülstruktur bestätigt eine oxidative Addition von Chloroform an das Zinnzentrum. Das Sn-Zentrum ist fünffach von einem tridentaten Liganden **I-a** sowie jeweils monodentat von einer CHCl_2 -Einheit und einem weiteren Chloridion koordiniert (Abbildung 4.35). Das Zinnzentrum besitzt in diesem Komplex die Oxidationsstufe +IV.

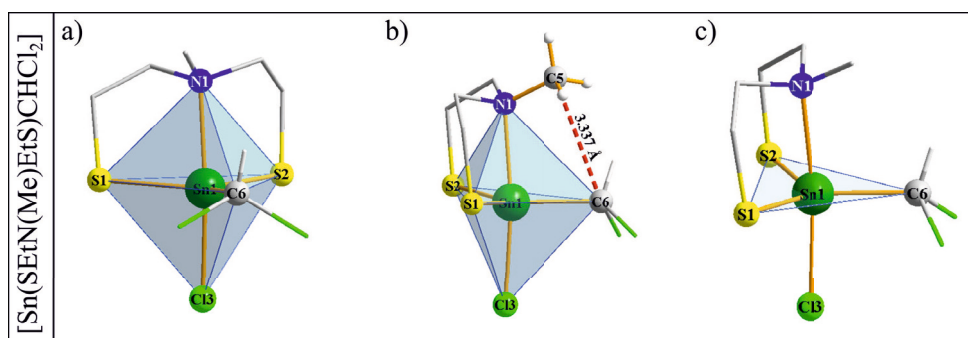


Abbildung 4.35: Koordinationspolyeder von $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})\text{CHCl}_2\text{Cl}]$ **19**.

In Tabelle 4.5 sind ausgewählte Zellparameter des Komplexes **19** aufgeführt. Der Komplex **19** kristallisiert in der Raumgruppe $Pca2_1$ in der das zentrale Zinnion verzerrt trigonal bipyramidal von einem Liganden **I-a**, einer CHCl_2 -Einheit und einem Chloridion umgeben ist (Abbildung 4.32 a). Die trigonale Grundfläche wird von den beiden Schwefelatomen

des Liganden und dem Kohlenstoff der CHCl_2 -Einheit aufgespannt (Abbildung 4.32 c). Die eine Spitze der bipyramidalen Anordnung bildet das verbrückende Stickstoffatom des Liganden und die zweite Spitze besetzt das Chloridion. Die CHCl_2 -Einheit ist mit ihnen Chloridionen dem koordinierten Chloridion zugewandt und das Proton weist in Richtung der Methylgruppe des Liganden (Abbildung 4.35b). Zwischen den drei Chloridionen besteht eine elektrostatische Abstoßung, wodurch die Chloridionen der CHCl_2 -Einheit vom Metallzentrum weggewandt sind. Der C6-Sn1-Cl3 Winkel resultiert damit in einem Winkel von $92,6(5)^\circ$ der nur knapp vom idealen trigonalen bipyramidalen Winkel von 90° abweicht. Aufgrund des repulsiven Effekts der Methylgruppe am verbrückenden Amin des Liganden und dem Proton der CHCl_2 -Einheit zeigt die Methylgruppe vom Zentralmetall weg. Der aufgespannte N1-Sn1-C6 Winkel von $96,6(5)^\circ$ ist daher vergrößert im Vergleich zum idealen 90° -Winkel. Daraus resultierend ist der C6-Sn1-Cl3 Winkel verkleinert und näher am idealen 90° -Winkel. Die S1-Sn1-Cl3 und S2-Sn1-Cl3 Winkel liegen bei $92,07(17)$ und $94,30(18)^\circ$ und sind nah am rechten Winkel und geringfügig kleiner als vergleichbare Winkel aus literaturbekannten Komplexen (S-Sn-Cl Winkel Literatur: $98,9$ - $121,7$)^[214,269] Der koordinierte Ligand **I-a** besitzt eine vergleichbare Konformation um das Metallzentrum wie schon aus den Molekülstrukturen der Verbindungen **11-14** bekannt ist.

Tabelle 4.5: Ausgewählte Zellparameter von **19**.

Komplex: 19	
Zellparameter:	
Summenformel	$\text{SnC}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_3$
Molekulargewicht	387,33 g/mol
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	$\text{P c a } 21$
$R(\text{int})$	0,2376
R indices (all data)	$R1 = 0,1177$ $wR2 = 0,1527$
goodness of fit on F^2	0,988
Elementarzelle	$a = 16,8805(7) \text{ \AA}$ $b = 11,8026(4) \text{ \AA}$ $c = 12,5545(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2501,28(16) \text{ \AA}^3$
Z	8

Der S1-Sn-S2 Winkel im untersuchten Komplex beträgt $121,2(2)^\circ$ und stimmt gut mit literaturbekannten S-Sn-S Winkeln überein (S-Sn-S Winkel Literatur: $88,6$ - $161,3^\circ$)^[269]. Die S1-Sn und S2-Sn Bindungslängen im Komplex **19** liegen bei $2,374(5)$ und $2,383(5) \text{ \AA}$, sind geringfügig kürzer als in dem zuvor analysierten Sn^{IV} -Komplex **11** ($2,434$ - $2,470 \text{ \AA}$) und sind mit literaturbekannten Komplexen vergleichbar (Bindungslängen S-Sn Literatur: $2,404$ - $2,597^\circ$)^[213,269,307]. Die N1-Sn Bindungslänge ist kürzer im Vergleich zu den angestell-

ten Bindungslängenuntersuchungen von **11** (2,347(19)° vs. 2,519-2,526°, Tabelle 4.3) und stimmt den Bindungslängen literaturbekannter Komplexe überein (Bindungslänge N-Sn Literatur: 2,17-2,37°)^[307,308]. Die untersuchte Bindungslänge Sn1-Cl3 ist 2,430(4) Å lang und ist vergleichbar mit literaturbekannten Bindungslängen überein (Sn-Cl Bindungslängen Literatur: 2,413-2,521 Å).^[308,309] Die ¹¹⁹Sn-NMR spektroskopischen Untersuchungen des Komplexes **19** in Lösung zeigt bei einer chemischen Verschiebung von -134 ppm einen pentakoordinierten Zinn(IV)-Kern in Lösung auf. Damit konnte die in Chloroform stattfindende Oxidation des Metallzentrums (Sn^{II} → Sn^{IV}) mit einer zusätzlichen Addition des Lösungsmittel bestätigt werde. Dies wurde von A. Tzschach *et al.* schon zuvor in der Literatur beschrieben.^[221] Solche oxidativen Additionen von Chloroform an verschiedene Metallzentren sind bereits in der Literatur bekannt.^[303–306] Zusätzlich konnten durch Kristallisationsansätze aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (DMSO und Pyridin) jeweils farblose Kristalle isoliert werden, deren Parameter denen des isolierten Komplexes **11** entsprechen, bei der das Zinnzentrum in der Oxidationsstufe +IV mit zwei koordinierten Liganden vorliegt. Damit scheint in Lösung schnell eine Oxidation des Sn^{II}-Kerns nach Sn^{IV} stattzufinden, wodurch der Komplex **17** nur kurzzeitig in Lösung stabil zu sein scheint und durch die oxidative Addition von Chloroform oder eines weiteren Liganden leicht in die Komplexe **19** bzw. **11** überführt werden kann.

4.3.2 Mikrowellenunterstützte Zersetzungsuntersuchungen des Single-Source Präkursors [Sn(SETN(Me)EtS)₂]**11**

Die mikrowellenunterstützte Zersetzung von Präkursoren zur Partikelbildung wurde bereits zuvor im Arbeitskreis von Herrn Prof. S. Mathur erfolgreich für die Herstellung von unterschiedlichen Materialien herangezogen.^[191,310–313]

Tabelle 4.6: Parameter der mikrowellenunterstützten Zersetzung des Single-Source Präkursors [Sn(SETN(Me)EtS)₂]**11**.

Lösungsmittel (LM)	Masse [mg]	Vol. LM [mL]	Leistung [W]	Zeit [min]
DMSO	100	5	50	10:00
DMSO	100	5	100	10:00
DMSO	100	5	125	08:00
DMSO	100	5	150	07:30
NMP	70	5	150	10:00
NMP	70	5	175	10:00
NMP	70	5	200	10:00
NMP	70	5	250	10:00

Mikrowellenunterstützte Zersetzungen des Präkursors [Sn(SETN(Me)EtS)₂]**11** wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Aufgrund der besseren Löslichkeit in Dimethylsulfoxid (DMSO) wurden die ersten Zersetzungsuntersuchungen in DMSO durchgeführt. Dazu wurden je 100 mg [Sn(SETN(Me)EtS)₂] in 5 mL DMSO gelöst und für 10 Minuten bei bis zu 150 Watt Mikrowellenleistung zersetzt. Mit dem gewählten Lösungsmittel war die maximale Zersetzungsleistung auf 150 Watt limitiert. Optische Messungen

der gewaschenen Produkte zeigten keine homogenen Zersetzungsprodukte. Angestellte XRPD Untersuchungen der erhaltenen Produkte zeigten keine Reflexe in den gemessenen Diffraktogrammen, was auf ein amorphes oder unvollständig zersetztes Produkt schließen lässt. Anhand dieser Erfahrungen wurde für die weitere Untersuchungen *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel gewählt. Die Löslichkeit des Komplexes **11** ist geringer, verglichen mit der Löslichkeit in DMSO, daher wurden pro Ansatz 70 mg in je 5 mL NMP gelöst. Mit diesem Lösungsmittel konnten höhere Wattzahlen für die Präkursorzerersetzung gewählt werden (150-250 Watt). Untersuchungen in NMP bei 200 Watt Mikrowellenleistung resultierten in den in Abbildung 4.36 dargestellten sphärischen Partikeln. Da auch bei diesem Ansatz die XRPD Analyse keine Reflexe lieferte wurden zu Aufklärung des Zersetzungsproduktes XPS Untersuchungen angestellt (Abbildung 4.37). Für weitere Untersuchungen könnte eine Nachbehandlung der durch mikrowellenunterstützten Zersetzung des Präkursors **11** erhaltenen Partikel durch einen Kalzinierungsprozess bei geeigneter Temperatur genutzt werden, um ein kristallines Produkt zu erhalten.

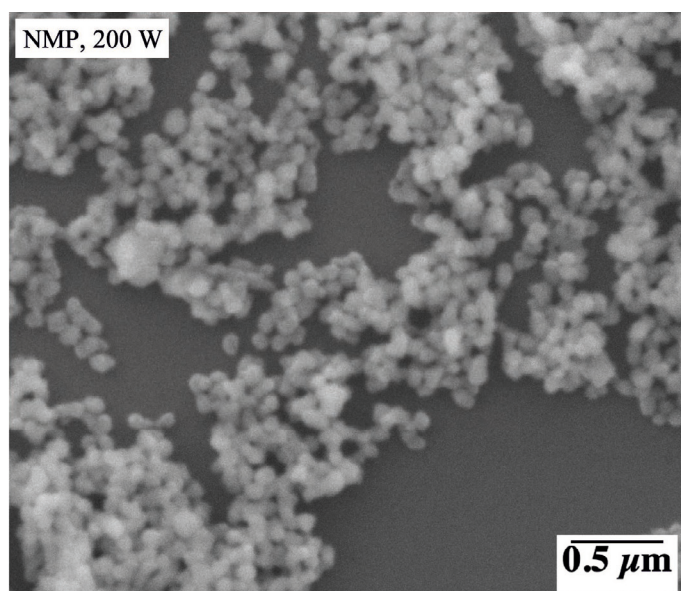


Abbildung 4.36: REM Untersuchungen der mikrowellenunterstützten Zersetzung des Präkursors $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11** in NMP bei 200 W.

In Anlehnung an literaturbekannte XPS Messungen^[314–317] konnten anhand der Integralanpassungen der gemessenen Spektren die gewünschten SnS_2 -Partikel identifiziert werden. Neben den Signalen für Zinn und Schwefel konnte im Übersichtsspektrum (Abbildung 4.37 a) ein hoher Anteil an Kohlenstoff und Stickstoff detektiert werden (Abbildung 4.37 a). Die genauere Untersuchung durch hochaufgelöste XPS Spektren des Schwefels (S 2p), Kohlenstoffs (C 1s) und Zinns (Sn 3d) lassen den Rückschluss auf eine unvollständigen Umsetzung des Präkursors **11** bei den gewählten Parametern zu. Ein hoher Anteil an verbleibenden organischen Resten konnte in den betrachteten hochaufgelösten Spektren S 2p und C 1s identifiziert werden (Abbildung 4.37 b-d). In Abbildung 4.37 c ist das Spektrum des Kohlenstoffs (C 1s) gezeigt. Das Fitting des detektierten Kohlenstoffsi-

ginals zeigt drei unterschiedliche Kohlenstoffspezies. Bei niedrigerer Bindungsenergie zeigen die Signalanpassungen C-C und C-H Bindungen (rot). Diese detektierten Bindungen im Zusammenspiel mit dem hohen identifizierten Kohlenstoffanteil (Übersichtsspektrum 4.37 a) zeigt den Verbleib von Ligandenfragmenten auf. Die Zersetzung des Präkursors bei 200 Watt in NMP scheint zu keiner vollständigen Umwandlung in das entsprechende sulfidische Material zu führen. Dies wird ebenfalls durch das angepasste Integral bei einer Bindungsenergie von knapp über 286 eV (blau) für die S-C Bindungen deutlich. Der geringe Anteil an C=O Bindungen bei einer Bindungsenergie von ca. 288 eV und der geringe detektierte Anteil an Sauerstoff im Übersichtsspektrum ist auf oberflächliche Oxidationsreaktionen mit dem Sauerstoff aus der atmosphärischen Umgebung zurück zu führen. Im hochaufgelösten Spektrum des Schwefels (S 2p) identifiziert die integrative Anpassung des detektierten Signals drei unterschiedliche Schwefel-Spezies.

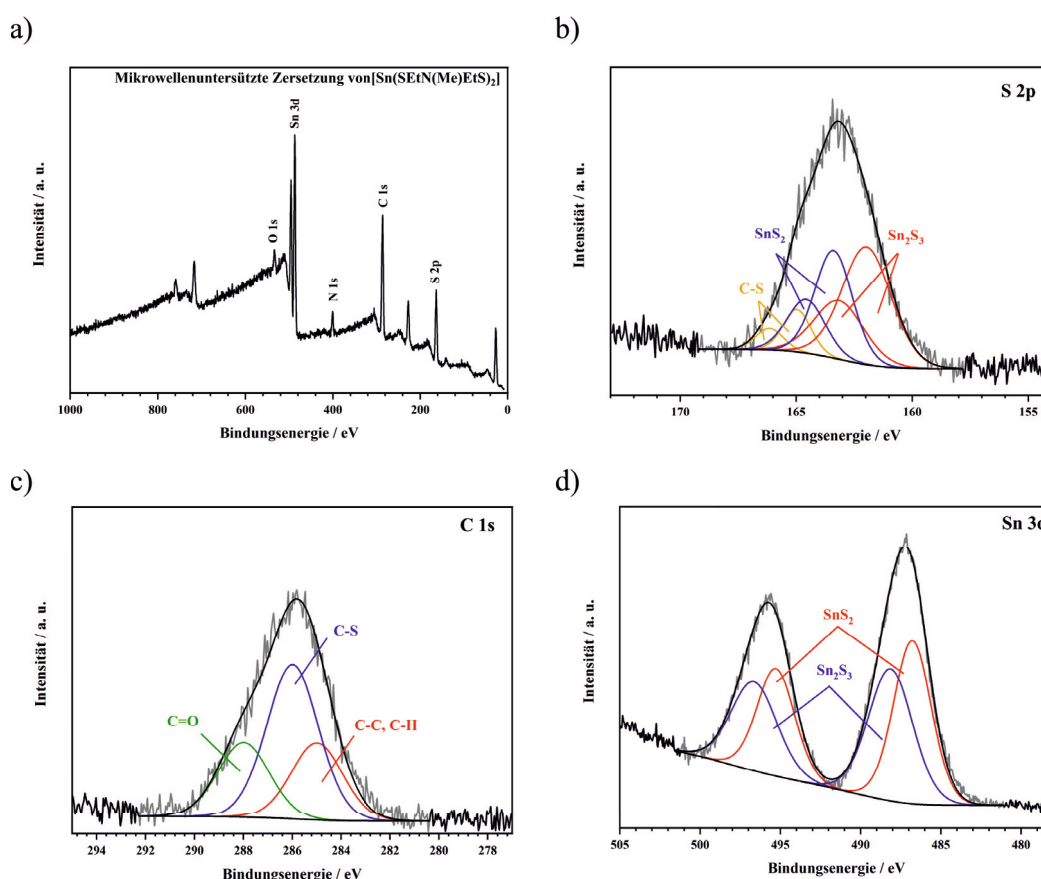


Abbildung 4.37: XPS Spektren der mikrowellenunterstützten Synthese der SnS_2 Partikel. a) Übersichtsspektrum, b) hochaufgelöstes S 2p Spektrum, c) hochaufgelöstes C 1s Spektrum und d) hochaufgelöstes Sn 3d Spektrum.

Bei hohen Bindungsenergien von ca. 164,5 und 166,2 eV (gold) kann eine Schwefel-Spezies identifiziert werden, die gebundene organische Fragmenten (S-C) enthält. Das Signaldublett bei ca. 164,6 und 163,5 eV (blau) kann dem Schwefel, welcher an ein vierwertiges

Zinnzentrum (SnS_2) gebunden ist, zugeordnet werden. Bei geringeren Bindungsenergien zeigt die Signalanpassung eine Zinnsulfid-Spezies, die der Mischphase Sn_2S_3 entspricht (rot). In dieser Phase liegen Sn^{II} und Sn^{IV} nebeneinander vor. Diese zwei Zinnsulfid Spezies werden ebenfalls in dem hochaufgelösten Spektrum des Zinns ($\text{Sn } 3d$, Abbildung 4.37 d) wiedergefunden. Das Fitting der beiden Zinnsignale zeigt bei geringeren Bindungsenergien ein Signal-Dublett (rot) von Sn_2 auf. Bei höheren Bindungsenergien wird das gefittete Signal-Dublett (blau), in Übereinstimmung mit der Literatur,^[314] als Sn_2S_3 identifiziert. Diese Mischphase ist häufig nicht immer eindeutig mittels XPS Untersuchungen zu identifizieren, da die Signale von SnS und SnS_2 in sehr ähnlichem Bindungsenergiebereich liegen. Das angepasste Sn_2S_3 Signal-Dublett ist im Vergleich zur Literatur bei größeren Bindungsenergien lokalisiert.^[315,316,318] Dieser Unterschied kann dadurch zustande kommen, dass in der Literatur meist ausschließlich reine Zinnsulfid Materialien untersucht wurden die nicht aus der Zersetzung eines SSPs stammen. In den hier angestellten Messungen sind noch gebundene organische Ligandenfragmente durch die unvollständige Zersetzung des Präkursors **11** detektiert, die zu einer Verschiebung der Signallage führen können.

Durch den Verbleib von Ligandenfragmenten auf den erhaltenen Partikeln kann die Partikel-Agglomeration größtenteils verhindert werden. Die Fragmente separieren durch elektrostatische Abstoßung die einzelnen Partikel voneinander.^[319–322] Eine anschließende Kalzinierung bei geeigneten Temperaturen könnte zu der gewünschten kristallinen reinen SnS_2 -Phase führen. Dies wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, soll aber in weiterführenden Arbeiten weiter untersucht werden.

Anhand dieser ersten exemplarischen Zersetzungsuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass der synthetisierte Komplex **11** zur Anwendung als Single-Source Präkursor für zinnsulfidische Materialien unter atmosphärischen Bedingungen geeignet zu sein scheint. Für Herstellung von phasenreinem SnS_2 Partikeln müssen die Zersetzungsparameter in nachfolgenden Arbeiten noch optimiert und weiter angepasst werden.

5 Zusammenfassung

Im Fokus der angestellten Arbeit stand die Entwicklung der Synthese von neuen Single-Source Präkursoren für chalcogenidbasierte Materialien.

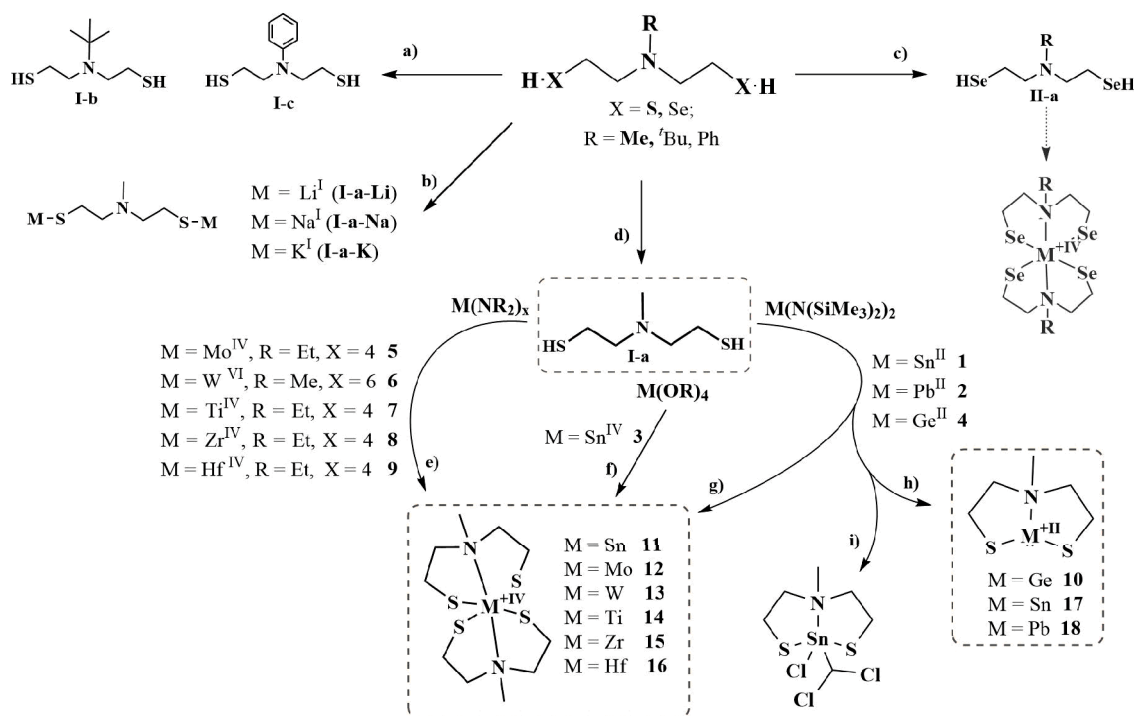


Abbildung 5.1: Übersichtsschema der durchgeführten Synthesen. a) und d) Ligandensynthese mit Variation des sterischen Anspruchs am verbrückenden Amin (**I-a**, **I-b**, **I-c**), b) Herstellung der Alkalimetallderivate des Ligandensystems ($\text{(HSEt)}_2\text{NMe}$ (**I-a-Li**, **I-a-Na**, **I-a-K**), c) Synthese des Diselenolligandenderivats ($\text{(HSeEt)}_2\text{NMe}$ und mögliche Komplexbildung mit einem Metall in der Oxidationsstufe +IV, e) Komplexbildung von zwei Liganden **I-a** mit vierwertigen Metallvorstufen (**5-9**) und g) zweiwertigen Metallvorstufen (**1**) zum vierwertigen Metallkomplex (**11-16**), h) die Reaktion eines Liganden **I-a** mit einer zweiwertigen Metallvorstufe (**1-3**) zum zweiwertigen Metallkomplex (**10**, **17** und **18**), sowie i) die oxidative Addition von Chloroform an das Sn-Zentrum.

Als zentrales Element wurde das XNX-Ligandensystem (X = S, Se) für Komplexreaktionen mit bi- und tetravalenten Metallen zur Entwicklung neuer Single-Source Präkursorklassen der allgemeinen Formeln $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{SEtN(Me)EtS})_2]$ und $[\text{M}^{\text{II}}(\text{SEtN(Me)EtS})]$ entwickelt. Die Ausarbeitung eines standardisierten Syntheseprotokolls für die Single-Source-

Präkursor-Klasse (SSP-Klasse) führte über das dianionische, tridentate Donor-Liganden-system $X(CH_2)_2NR(CH_2)_2X$ (mit $X = S, Se$ und $R = Me, ^{tert}Bu, Ph$, Abbildung 5.1), welches mit geeigneten Metallvorstufen umgesetzt wurde. Dieses Ligandensystem gründete durch den Austausch der Chalkogenol-Funktion und Variabilität des sterischen Anspruchs am verbrückenden Amin eine neue Ligandenbibliothek (**I-a, I-b, I-c, II-a**) (*Liganden-Design*). Das vielseitig anwendbare Molekülgerüst, bestehend aus dem chelatstabilisierenden XNX-Ligandensystem und einer geeigneten (Übergangs-)Metall-Vorstufe, stellt den Anfang eines neuen molekularen Zugangs für 2D Materialien dar und liefert die ersten Mitglieder der $[M(SEtN(Me)EtS)_n]$ -Klasse (*Präkursor-Entwicklung*). Exemplarisch konnten für die Verbindungen $[Sn(SEtN(Me)EtS)_2]$ **11**, $[Mo(SEtN(Me)EtS)_2]$ **12**, $W(SEtN(Me)EtS)_2]$ **13** und $[Ti(SEtN(Me)EtS)_2]$ **14** erfolgreiche Zersetzungen zum sulfidischen 2D Material gezeigt werden. Die Komplexe **13** und **14** konnten erfolgreich mittels CVD auf unterschiedliche Substrate als WS_2 und TiS_2 abgeschieden werden. Des weiteren konnte durch die mikrowellenunterstützte Zersetzung des Komplexes **11** ein Zugang zu Zinndisulfid-Partikeln aufgezeigt werden.

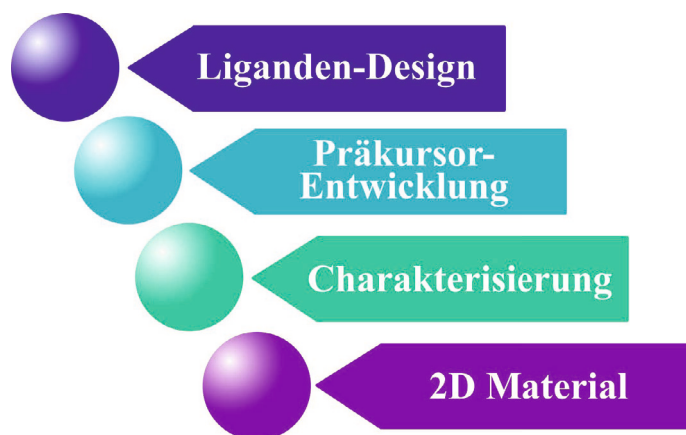


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der in dieser Dissertation bearbeiteten Elemente: Liganden-Design, Präkursor-Entwicklung, Charakterisierung und Zersetzung zum 2D Material.

Das aufgeführte Ligandensystem bietet durch seinen stabilisierenden Einfluss eine Vielzahl von synthetischen Anwendungsgebieten. Durch die Umsetzung des eingeführten Ligandensystems mit den Alkalimetallen wird der Zugang zu geeigneten Vorstufenmolekülen (**I-a-Li, I-a-Na, I-a-K**) für die Materialien Li_2S , Na_2S und K_2S , die große Anwendungsnutzung z.B. im Energiespeichungssektor finden, ermöglicht.

Die in dieser Arbeit aufgestellten Zielsetzungen der Synthese und Charakterisierung von neuen molekularen Vorstufen für 2D Materialien konnten erfüllt werden (Abbildung 5.2). Es war durch die Entwicklung einer neuen Ligandenbibliothek möglich, geeignete Liganden für die Komplexreaktionen mit verschiedenen Metallvorstufen bereit zu stellen, die in der Bildung von monomeren, (luft)stabilen Single-Source Präkursoren resultierten. Die ersten Mitglieder dieser neuen Klasse ($[M(SEtN(Me)EtS)_n]$) von Single-Source Präkursoren konnten synthetisiert und isoliert werden. Die umfangreichen Charakterisierungen

des Ligandensystems und der erhaltenen Komplexe liefert ein spezielles Verständnis zur Anwendung für die Bildung des gewünschten sulfidischen Materials und die speziell auf jeden Komplex zugeschnittenen Zersetzungsparameter.

6 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse der Entwicklung einer neuen Single-Source-Präkursor-Klasse, durch die Einführung eines alternativen Ligandensystems und dessen Umsetzung mit verschiedenen Metallvorstufen, zeigen einen molekularen Zugang zu 2D Materialien auf. Die Ausweitung der Untersuchung der neuen Single-Source Präkursor-Klasse $[M(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_n]$ auf weitere Metalle des PSE werden in folgenden Arbeiten ausgeführt. Hier ist z.B. das Übergangsmetall Vanadium für anstehende Arbeiten von großem Interesse, aufgrund der großen Anwendungsbereiche für VS_2 im Energiespeicherungs- und -umwandlungssektor. Des Weiteren soll untersucht werden, ob das Zusammenspiel der *weich-hart-weichen* Donorfunktionen des Ligandensystems die Synthese von Komplexverbindungen mit weiteren Metallen ermöglicht, wie z.B. den Metallen aus der 2. und 3. Hauptgruppe oder den Übergangsmetallen ab der 8. Gruppe (z.B. Fe, Rh, Pd, Pt, Au). Für künftige Arbeiten ergeben sich dadurch eine Reihe von Metallen, die auf die Tauglichkeit für dieses System geprüft werden können und somit weitere metallsulfidische Materialien auf synthetischem Wege zugänglich gemacht werden können. Die CVD Abscheidungen des Präkursors $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14** wird in Zukunft weiter optimiert, damit kristalline TiS_2 Materialien für weiter Untersuchungen bereitgestellt werden können. Die erfolgreich abgeschiedenen kristallinen WS_2 Schichten werden in anstehenden anwendungsorientierten Experiment auf z.B. ihre katalytischen Eigenschaften für Anwendung in Wasserstoffentwicklungsreaktionen oder in Energiespeicherungssystemen untersucht. Die ersten mikrowellenunterstützten Zersetzungen des Präkursors $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11** zeigen vielversprechende Ergebnisse in der Herstellung von SnS_2 Partikeln. Hier werden ebenfalls in anschließenden Arbeiten die Reaktionsparameter weiter angepasst und optimiert. Diese Erkenntnisse ermöglichen die Herstellung von weiteren sulfidischen 2D Materialien aus den bereits synthetisierten Single-Source Präkursoren mittels mikrowellenunterstützten solvothermalen Zersetzungsexperimenten. Die Untersuchungen der M^{II} -Komplexe wurde in dieser Arbeit nur grundlegend behandelt und damit bedarf dieser Bereich in Zukunft noch weitere Untersuchungen der Eigenschaften dieser Komplexe. Nachfolgend können die gewonnenen Erkenntnisse auf weitere zweiwertige Metalle angewandt werden. Die aufgezeigten Komplexe der bivalenten Metalle eignen sich aufgrund ihrer speziellen Konformation und hohen Reaktivität in Lösung für die Anwendung in katalytischen Reaktionen. Diese Eigenschaften der $[\text{M}^{\text{II}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})]$ -Klasse sollte in anschließenden Arbeiten weiter verfolgt werden. Die exemplarische Zersetzungsuntersuchung der Sn^{II} - und Pb^{II} -Präkursoren unter atmosphärischen Bedingungen zeigte bereits vielversprechende Resultate für die Herstellung von SnS und PbS Materialien. Die Präkursoren sollen weiterführend in anderen Zersetzungsprozessen, wie z.B. der plasmaunterstützten CVD zum Erhalt von SnS und PbS Schichten oder Solvothermalsynthesen für die Herstellung von SnS und PbS Partikeln, angewandt werden. Die Entwicklung der Alkalimetallderivate des Ligandensystems ermöglicht neben dem Zugang zu den Materialien Li_2S , Na_2S und K_2S und der bekannten Säure-Basen Reaktion die Anwendung einer Salzmetathesereak-

tion. Durch diese Reaktionsroute können heteroleptische Komplexe erhalten werden und der selektive Austausch von verbleibenden Koordinationsstellen, z.B. durch die gezielte oxidative Addition eines weiteren Liganden an einen zweiwertigen Metall-Komplex, ermöglicht werden und auf diesem Wege gemischte chalkogenid basierte Materialien erhalten werden (z.B. MSeS, MSeTe, MTe, M= Metall).

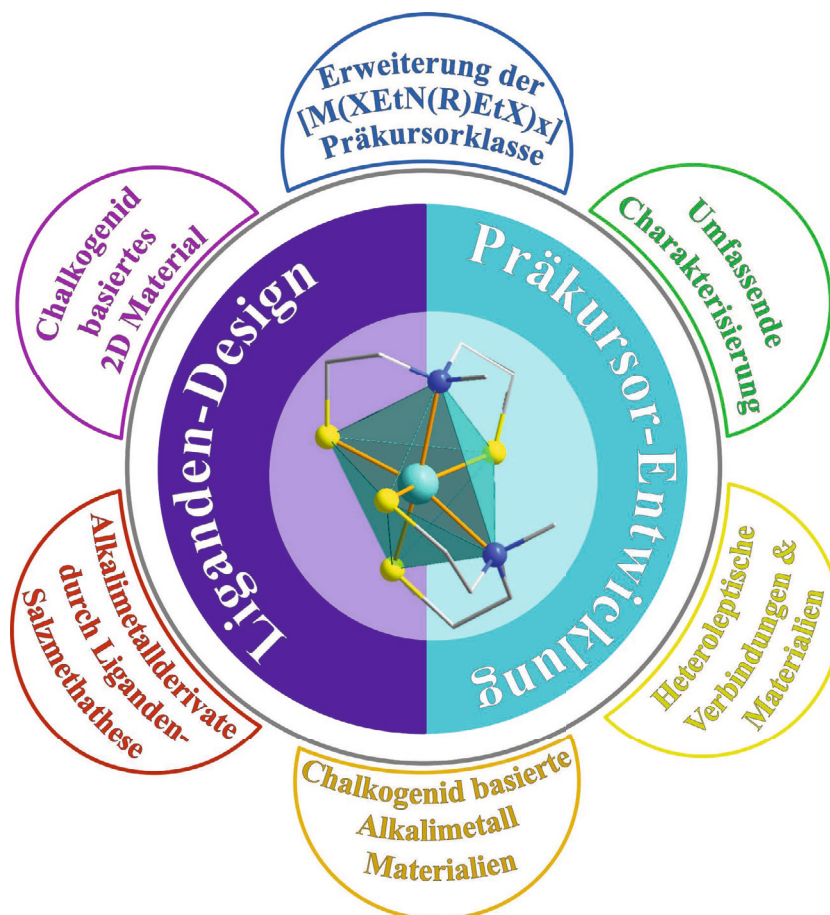


Abbildung 6.1: Darstellung der möglichen weiterführenden Arbeiten, basierend auf den Bausteinen des Liganden-Design und der Präkursor-Entwicklung.

Die Erweiterung des XNX-Ligandensystems um die Chalkogenole des Selen und Tellurs ermöglicht die Synthese von Metallselenid- und Metelltellurid-Komplexen, die in weiterführenden Untersuchungen durch die gezielte Zersetzung phasenreine selenidische und telluridische Materialien zugänglich machen können. Diese (gemischt) chalkogenidbasierten Komplexe stellen interessante Präkursoren für die Anwendung in der ALD dar und sollen in weiteren Arbeiten darauf hin getestet werden monolagige Materialien liefern zu können. Die umfassende Charakterisierung sowohl des Ligandensystems als auch den entwickelten Präkursoren und deren materialorientierte Zersetzung ermöglicht ein unvergleichliches Verständnis für Prozess- und Materialoptimierungen. Die hier aufgeführten Systeme eröffnen einen neuen Zugang zu chalkogenidhaltigen Komplexen und den daraus erhaltenen Materialien, welche durch synthetische Routen zugänglich sind

und in anschließenden Arbeiten noch weiter untersucht werden können. In Abbildung 6.1 sind die möglichen weiterführenden Arbeiten und Aufgabenstellungen schematisch dargestellt und zusammengefasst.

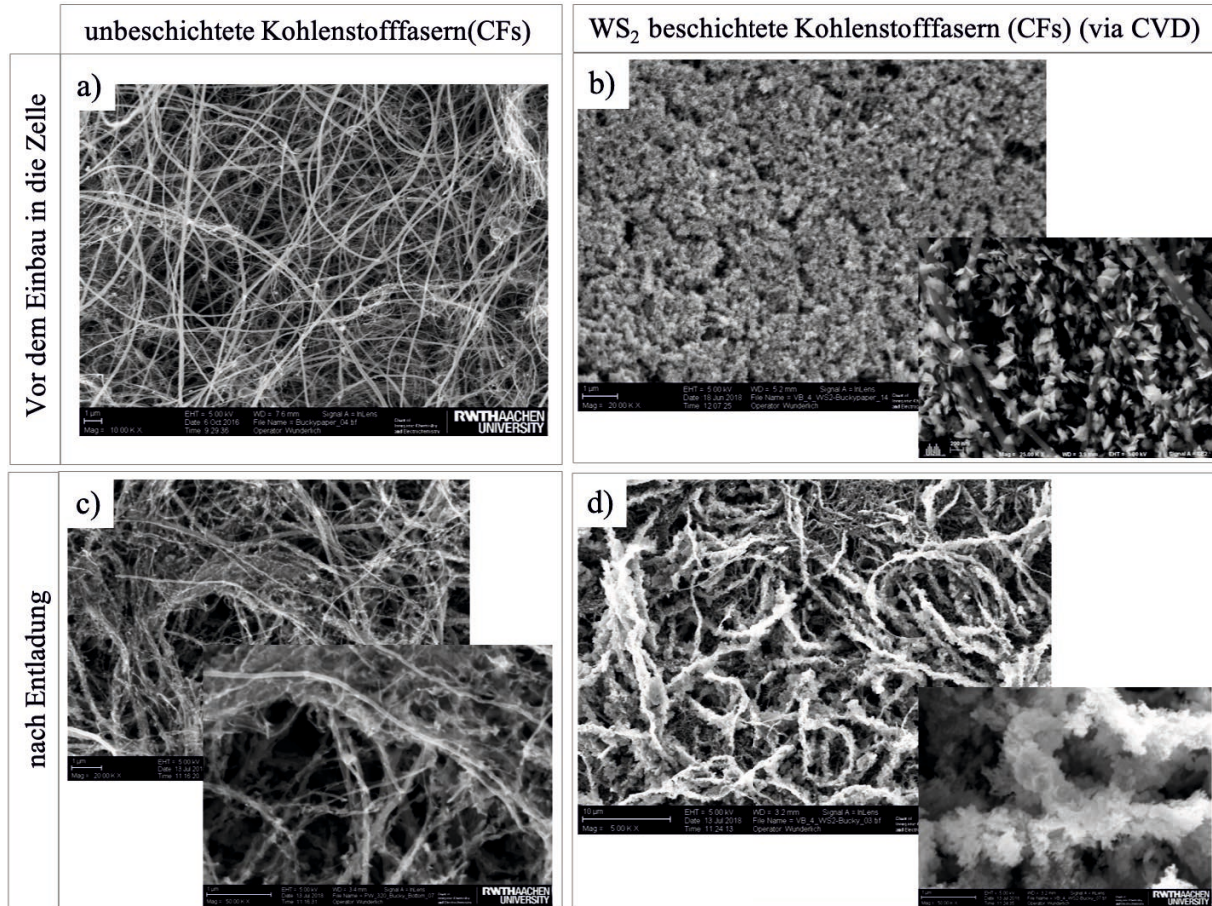


Abbildung 6.2: a) Unbeschichtete und b) WS₂ beschichtete Kohlenstofffasern als Elektrode für die Anwendung in einer Lithium-Luft Batterie a) und b) vor dem Einbau in die Batteriezelle c) und d) nach der Entladung der Batteriezelle.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem erste Untersuchungen zur Kapazitätssteigerung einer Lithium-Luft Batterie durch den Einsatz von WS₂ beschichteten Kohlenstofffasern (Abbildung 4.27) in Zusammenarbeit mit *Philipp Wunderlich* aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. *Ulrich Simon* an der RWTH Aachen angestellt. Es zeigte sich, dass eine Kapazitätssteigerung von fast 2 mAh durch die beschichteten Fasern im Vergleich zu den unbeschichteten Fasern erreicht wurde. Eine dickere Beschichtung der Fasern mit WS₂ (Abbildung 6.2 b) führt zu mehr abgeschiedenem Material nach der Entladung der Zelle (Abbildung 6.2 d), woraus eine Kapazitätssteigerung resultiert. Aus der Entladungskurve in Abbildung 6.3 sind für die unbeschichteten (schwarze Kurve) und die mit WS₂ beschichteten Kohlenstofffasern (blaue Kurve) zwei unterschiedliche Potentialverläufe zu erkennen. Die beschichteten Fasern entladen sich langsamer als die unbeschichteten Kohlenstofffasern. Diese ersten positiven Ergebnisse zeigen auf, dass die WS₂-Beschichtung für Materialien

auf dem Energiespeichungssektor, hier im speziellen für die Lithium-Luft Batterie, zu einer Kapazitätssteigerung führen kann.

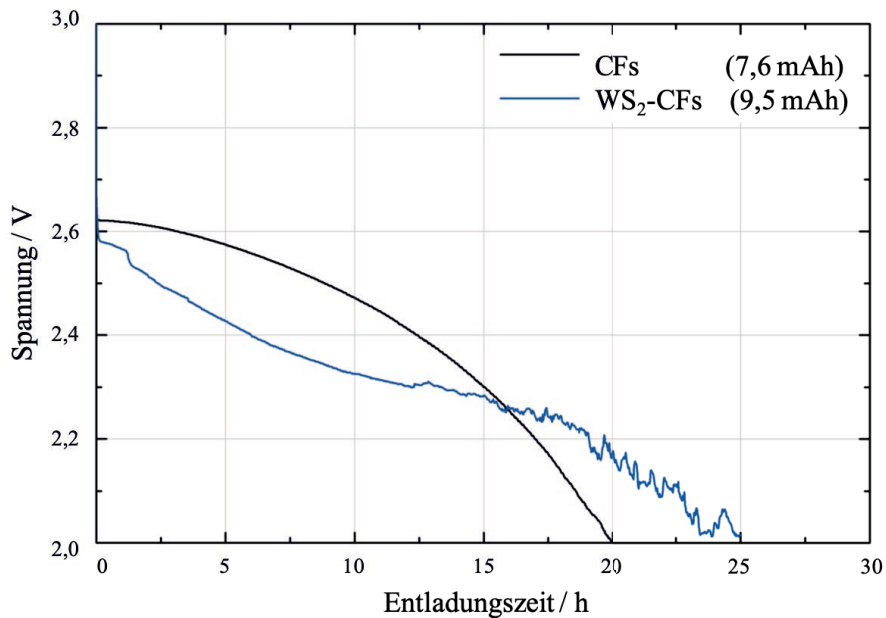


Abbildung 6.3: Entladungskurve WS₂ beschichteter Kohlenstofffasern.

Durch diese Ergebnisse sollen zum einen die Untersuchungen auf diesem Gebiet weiter ausgebaut werden und ergänzend auf andere Systeme, wie z.B. die Lithium-Sulfid Batterie, übertragen werden und zum anderen vergleichbare sulfidbasierte Materialien wie MoS₂ ebenfalls in diesen Anwendungsbereichen zum Einsatz kommen sollen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitsweise

Jegliche Arbeitsschritte wurden, ausgenommen der Synthese der Donor-Liganden (**I-a**, **I-rA**, **I-rB**, **I-rC** und **II-rA**) und wenn nicht gesondert vermerkt, unter striktem Ausschluss von Wasser und Sauerstoff unter Schutzgas (Stickstoff oder Argon) durchgeführt. Die Durchführung der Synthese und Handhabung der im folgenden aufgeführten Verbindungen erfolgte dabei an einer vollgläsernen *Stock'schen* Vakuumapparatur oder in einer Handschuhbox.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden mittels Standardmethoden, im speziellen über Natrium refluxiert und anschließend vor der Benutzung mittels Destillation separiert.^[323] LiO^tBu , NaO^tBu und KO^tBu wurden durch Lösen des entsprechenden Alkalimetalls in *tert*-Butanol hergestellt. WCl_6 und MoCl_5 wurden vor der Synthese mittels Vakuumsublimation aufgereinigt; und SnCl_2 , SnCl_4 und PbCl_2 einige Zeit im dynamischen Vakuum an der *Stock'schen* Vakuumapparatur gehalten. Alle weiteren Chemikalien wurden ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet.

Tabelle 7.1: Kommerziell erworbene und verwendete Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	Hersteller
<i>N</i> -Methyl-diethanolamine (98+ %)	$\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	Alfa Aesar
<i>N</i> -tert-butyl-diethanolamine (>97 %)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	TCI Chemicals
<i>N</i> -Phenyl-diethanolamine (95+ %)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	Acros Organics
Hexa-Methyldisilazan, 98 %	$\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$	Carbolution Chemicals
Dimethylamin (10 % in Tetrahydrofuran)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	TCI Chemicals
Diethylamin (99,5 %)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	TCI Chemicals
Thiolychlorid (99,5+ %)	SCCl_2	Acros Organics
<i>n</i> -Buthyllithium (2,5 M in <i>n</i> -Hexan)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	Acros Organics
Thiourea (99+ %, zur Analyse))	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	Acros Organics
<i>Para</i> -Toluolsulfonsäurechlorid (99%)	$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$	Acros Organics
Natriumhydroxid	NaOH	Fischer Chemicals
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO_3	VWR
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon (99+%)	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	Alfa Aesar
Magnesiumsulfat	MgSO_4	Fischer Chemicals
Natriumborhydrid	NaBH_4 (98%)	Fischer Chemicals
Selen Pulver (99,99 %)	Se	ABCR
Wolframhexachlorid (99,9 %)	WCl_6	ABCR
Molybdänpentachlorid (wasserfrei, 99,6%)	MoCl_5	ABCR
Titantetrachlorid (99,9 %)	TiCl_4	Sigma Aldrich
Zirkoniumtetrachlorid (99,99 %)	ZrCl_4	Sigma Aldrich
Hafniumtetrachlorid (98 %)	HfCl_4	Sigma Aldrich
Zinndichlorid (98 %)	SnCl_2	Sigma Aldrich
Zinntetrachlorid (96 %)	SnCl_4	Sigma Aldrich
Bleidichlorid (99 %)	PbCl_2	Acros Organics
Germaniumdichlorid · Dioxan (1:1)	$\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$	Sigma Aldrich
Dimethylethan (DME) (99+ %)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	Alfa Aesar
Toluol (HPLC grade)	C_7H_8	Fischer Chemicals
<i>n</i> -Heptan (technisch)	C_7H_{16}	Fischer Chemicals
Tetrahydrofuran (THF) (technisch)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Fischer Chemicals
Chloroform d-1	CDCl_3	Eurisotop
Benzol d-6	C_6D_6	Eurisotop
Dimethylsulfoxid (DMSO)	$\text{H}_6\text{C}_2\text{SO}$	Acros Organics
Wasser d-2	D_2O	Eurisotop
Methanol d-4	D_3COD	Acros Organics
Dimethylsulfoxid (DMSO) d-6	$\text{D}_6\text{C}_2\text{SO}$	Eurisotop

7.2 Verwendete Geräte und Methoden

NMR-Spektroskopie

Zur Strukturuntersuchung einiger der synthetisierten Verbindungen und Komplexe in Lösung wurden NMR-Spektroskopie auf einem *Bruker Avance II 300-NMR-Spectrometer* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind unter Angabe des verwendeten Lösungsmittel für ^1H -NMR (300,1 MHz), ^{13}C -NMR (75,7 MHz), ^{29}Si -NMR (59,6 MHz), ^{119}Sn -NMR (111,9 MHz) und ^{207}Pb -NMR (111,9 MHz) relativ zu Tetramethylsilan Me_4Si in *parts per million (ppm)* angegeben und wurden intern auf die Protonenverunreinigung bzw. das ^{13}C -Signal des Deutero-Lösungsmittel referenziert. Signale, die relativ zum Standard tieffeldverschoben sind, tragen ein positives Vorzeichen. Alle, die hochfeldverschoben sind, tragen ein negatives Vorzeichen. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten in den ^1H -NMR-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett.

Einkristalldiffraktometrie

Die Messung von Einkristallen zur Strukturaufklärung wurde an den Diffraktometern der Serie IPDS II und 2T der Firma *STOE* unter Verwendung von Mo-K_α -Strahlung (0,71073 Å) durchgeführt. Die Strukturlösung und Absorptionskorrektur erfolgte mit *X-RED*^[324], *X-Shape*^[325] oder *OLEX2*^[326], die Strukturverfeinerung mit *SIR-92*^[327] und *SHELXL-2014*.^[328] Die Strukturlösung wurde mittels *SHELXL*^[328,329] durchgeführt. Die Strukturen wurden in *Diamond 4.6.0*^[330] gezeichnet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Untersuchung der Materialien wurden REM-Aufnahmen an dem Gerät *Nova Nano SEM 430* der Firma *FEI* durchgeführt. Die entstandenen REM-Aufnahmen wurden mit Hilfe der Software *ImageJ*^[331] analysiert.

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD)

Strukturuntersuchungen von Komplexen in mikrokristallinem Zustand sowie Untersuchungen von abgeschiedenen kristallinen Filmen und Zersetzungsprodukten wurden an dem Diffraktometer *STOE-Stadi MP* unter Verwendung von Mo-K_α -Strahlung (0,71073 Å) oder dem Diffraktometer *STOE-Stadi P* (Ge Monochromator, PSD Detektor) mit Cu-K_α -Strahlung (1,5418 Å) als Pulver in einer 0,3 mm oder 0,5 mm Glaskapillare gemessen. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit *STOE Win XPOW*,^[332] deren graphische Bearbeitung mit *Origin 2018*.^[333]

Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope, AFM*)

Analyse und Bildgebung der Oberflächenbeschaffenheit der abgeschiedenen WS_2 Schichten wurden mit dem Rasterkraftmikroskop von *Park System XE-100* in einem Nicht-Kontakt-Modus durchgeführt (NC, AFM, *freitragender Arm: PPP-NHCR-10, Nanosensor*).

Thermogravimetrie (TG)

Zersetzungsuntersuchungen der synthetisierten Komplexverbindungen wurden am Thermogravimeter *STARe* der Firma *METTLER-TOLEDO* mit einer TGA/DSC-Einheit und dem Gascontroller *GC199* durchgeführt. Für die einzelnen Proben wurden spezifische Meßmethoden erstellt. Die graphische Auswertung erfolgte mittels *Origin 2018*.^[333]

Trasnsmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für Materialuntersuchungen wurden am Gerät *JEOL JEM-2200FS* TEM-Bilder aufgenommen. Hochauflösende TEM-Aufnahmen (*High resolution TEM*, *HR-TEM*) wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gemessen. Die Probenpräparation erfolgte durch auftropfen einer Dispersion der zu untersuchenden Materialien auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfer-TEM-Grid. Das Lösungsmittel wurde vor der Messung durch abdampfen entfernt. Die entstandenen TEM-Aufnahmen wurden mit Hilfe von *OlyVIA* und *ImageJ*^[331] analysiert.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Charakterisierung amorpher Materialien wurden XPS Messungen am Spektrometer *ESCA M-Probe Systeme* von *Surface Science Instruments* mit monochromatischer *Al K α* Anregungsstrahlung ($\lambda = 8,33 \text{ \AA}$) und bei einem Druck von 10^{-9} mbar angestellt. Die erhaltenen Spektren wurden mittels der Software *CasaXPS*^[334–336] (*Casa Software Ltd.*) ausgewertet. Bindungsenergien in den gemessenen Spektren wurden auf das C 1s Signale referenziert (284,8 eV).

Mikrowelle

Die mikrowellenunterstützten Zersetzungen wurden am Gerät *Discover* der Firma *CEM* durchgeführt.

7.3 Synthetisierte Verbindungen

7.3.1 Ligandensynthese

Alle in dieser Arbeit aufgeführten tridentaten Dithiol-Liganden wurden durch optimierte Syntheserouten und unter atmosphärischen Bedingungen hergestellt. Nur die *N*-Methyldiethanthiolatoamin-Alkalimetallderivate (**I-a-Li**, **I-a-Na** und **I-a-K**) des *N*-Methyldiethanthiolamin Liganden wurden unter interten Bedingungen an der Stock'schen Vakuumapparatatur bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar durchgeführt, das erhaltene Produkt am Ende der Synthese aufgrund der Luftstabilität nicht weiter inert gehandelt oder gelagert. Die Destillationen unter vermindertem Druck der Liganden **I-a**, **I-b**, **I-c** und **II-rA** wurde bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar durchgeführt. (**Achtung!** Die Reaktionen von *N*-Alkyldiethanolamin mit Thionylchlorid und *N*-Phenyldiethanolamin mit Para-Toluolsulfonsäure erzeugen HCl- und SO₂-Gas, welches zur Neutralisation durch eine KOH-Waschflasche geleitet wurde. Das während der Reaktion als Zwischenprodukt produzierte Hydrochloridsalz des Stickstofflost ist zytotoxisch und setzte eine Handhabung und Aufarbeitung mit besonderer Vorsicht und Schutzmaßnahmen voraus.)

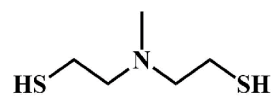
Synthese und Charakterisierung von *N*-Methyldiethanthiolamin, (HSEt)₂NMe **I-a**.

Der Ligand wurde nach einer optimierten Vorschrift^[125] von Harley-Mason et al.,^[225] Friebe et al.^[215] und Sun et al.^[245] synthetisiert.

Typischerweise wurden 19,20 mL (0,17 mol) *N*-Methyldiethanolamin in 70 mL Chloroform in einem 500 mL Zweihalskolben vorgelegt und unter Eisbadkühlung langsam über einen Tropftrichter mit 26,80 mL (0,37 mol) Thionylchlorid versetzt. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung so lange zum Rückfluss erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr erkennbar war. Die entstandene klare gelb-orange Lösung wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der im Kolben verbliebene farblose kristalline Feststoff wurde mit 28,3 g (0,37 mol) Thiourea und 35 mL Ethanol versetzt und so lange zum Rückfluss erhitzt, bis sich ein cremiger bräunlicher Feststoff gebildet hat. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand mit 14,80 g (0,37 mol) NaOH und ca. 40 mL destilliertem Wasser versetzt und erneut kurz zum Rückfluss erhitzt. Während der Refluxion wurde die Reaktionsmischung so lange mit kleinen Portionen destilliertem Wasser versetzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Die klare kalte Reaktionslösung wurde drei mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde unter vermindertem Druck mittels Destillation bei einer Ölbadtemperatur von 70-80°C und einer Kopftemperatur von ca. 50 °C als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 35 % (9,06 g, 0,06 mol) isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, RT, ppm): 2,62 (m, 8H, CH₂CH₂SH), 2,24 (s, 3H, -NCH₃), 1,74 (s, 2H, -SH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, RT, ppm): 59,9 (HSCH₂CH₂N-), 41,3 (NCH₃), 22,6 (HSCH₂CH₂-).

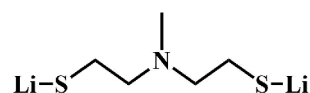


Synthese und Charakterisierung von N-Methyl-diethanthiolatoamin-Lithium, (LiSEt)₂NMe I-a-Li.

In einem 100 mL Rundhalskolben wurden 2,39 g (15,60 mmol) N-Methyl-diethanthiolamin unter Stickstoffkühlung vorgelegt und mit 12,60 mL (31,20 mmol) *n*-BuLi versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose feinpulvrige Feststoff wurde mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das farblose Produkt konnte in einer Ausbeute von 94 % (2,39 g, 14,60 mmol) isoliert werden.

¹H-NMR (D₂O, 300 MHz, RT, ppm): 2,37 (s, 3H, -NCH₃), 2,61 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-), 2,66 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-).

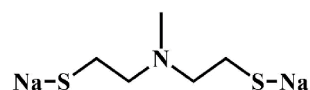
¹³C-NMR (D₂O, 75 MHz, RT, ppm): 20,4 (-SCH₂CH₂N-), 40,4 (-NCH₃), 62,4 (-SCH₂CH₂N-).

**Synthese und Charakterisierung von N-Methyl-diethanthiolatoamin-Natrium, (NaSEt)₂NMe I-a-Na.**

In einem 100 mL Rundhalskolben wurden 0,45 g (19,43 mmol) Natrium in 10 mL *tert*-Butanol gelöst. Unter Stickstoffkühlung wurden 1,47 g (9,72 mmol) N-Methyl-diethanthiolamin zum gebildeten NaO^tBu gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose feinpulvrige Feststoff wurde mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das farblose Produkt konnte in einer Ausbeute von 99 % (1,90 g, 9,70 mmol) isoliert werden.

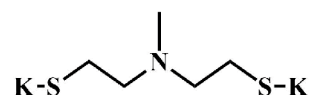
¹H-NMR (D₂O, 300 MHz, RT, ppm): 2,51 (m, 4H, -NCH₂CH₂S-), 2,28 (s, 3H, -NCH₃), 2,62 (m, 8H, -SCH₂CH₂N-).

¹³C-NMR (D₂O, 75 MHz, RT, ppm): 20,4 (-NCH₂CH₂S-), 39,9 (-NCH₃), 61,8 (-SCH₂CH₂S-).

**Synthese und Charakterisierung von N-Methyl-diethanthiolatoamin-Kalium, (KSEt)₂NMe I-a-K.**

In einem 100 mL Rundhalskolben wurden 0,78 g (19,83 mmol) Kalium in 10 mL Ethanol gelöst. Unter Stickstoffkühlung wurden 1,50 g (9,91 mmol) N-Methyl-diethanthiolamin zum gebildeten KOEt gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose feinpulvrige Feststoff wurde mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das farblose Produkt konnte in einer Ausbeute von 93 % (2,10 g, 9,24 mmol) isoliert werden.

¹H-NMR (D₃COD, 300 MHz, RT, ppm): 2,18 (s, 3H, -NCH₃), 2,44 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-), 2,47 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-).



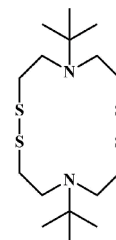
$^{13}\text{C-NMR}$ (D_3COD , 75 MHz, RT, ppm): 20,1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S-}$), 39,4 (NCH_3), 61,7 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N-}$).

Synthese und Charakterisierung von 5,12-Di-tert-butyl-1,2,8,9-tetrathia-5,12-diazazyklotetradecan, $((\text{HSEt})_2\text{N}^t\text{Bu})_2$ I-b.

N-tert-butyl-diethanolamin (10,66 mL, 0,07 mol) wurden mit 10 mL Pyridin in einem 500 mL Rundhalskolben unter Eisbadkühlung gerührt und tropfenweise mittels einem Tropftrichter mit 30,00 g (0,16 mol) *Para*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit destilliertem Wasser (100 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde danach drei mal mit Chloroform extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand mit 9 g (0,13 mol) Thiourea und 100 mL Ethanol für 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt werden. Zu der abgekühlten Reaktionsmischung wurde 10,92 g (0,13 mol) Natriumhydrogencarbonat und 30 mL destilliertes Wasser gegeben und weitere 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die erkaltete wässrige Reaktionslösung mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene ölige Rückstand mittels Vakuumdestillation als gelbes Öl in einer Ausbeute von 15 % (1,60 g, 4,20 mmol) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, RT, ppm): 1,10 (s, 9H, $-\text{N}^t\text{Bu}$), 2,77 (t, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S-}$), 3,09 (t, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, RT, ppm): 27,2 ($-\text{CH}_2\text{N}^t\text{Bu-CH}_2-$), 41,5 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}^t\text{Bu}$), 51,4 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S-}$).



Synthese und Charakterisierung von 5,12-Diphenyl-1,2,8,9-tetrathia-5,12-diazazyklotetradecan, $((\text{HSEt})_2\text{NPh})_2$ I-c.

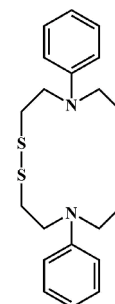
Die Synthese wurde angelehnt an die Vorschrift von Cheung et al.^[227] und Lee et al.^[226] durchgeführt.

In einem 250 mL Rundkolben *N*-Phenyl-diethanolamin (18,12 g, 0,10 mol) in 10 mL Pyridin wurden unter Eisbadkühlung mit tropfenweise 40,00 g (0,21 mol) *Para*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die klare gelbe Lösung in eisgekühltes destilliertes Wasser gegeben, wobei ein schleimiger Feststoff entstand. Nach Extraktion der wässrigen Reaktionsmischung mit Chloroform wurden die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das verbleibende orange Öl wurde mit 15,22 g (0,21 mol) Thiourea und 35 mL Ethanol versetzt und für 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden zu der Reaktionslösung 17,64 g (0,20 mol) Natriumhydrogencarbonat gegeben mit 60 mL destilliertem Wasser gegeben und erneut für weitere 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde erneut mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über

Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das verbliebene gelbe Öl wurde unter vermindertem Druck bei einer Ölbadtemperatur von 100-110 °C und einer Kopftemperatur von ca. 100 °C destilliert und als gelbes Öl in einer Ausbeute von 12 % (5,12 g, 1,2 mmol) isoliert werden. Das verbliebene gelbe Öl wurde unter vermindertem Druck bei einer Ölbadtemperatur von 100-110 °C und einer Kopftemperatur von ca. 100 °C destilliert und als gelbes Öl in einer Ausbeute von 12 % (5,12 g, 1,2 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, RT, ppm): 2,59 (t, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3,39 (t, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 6,76 (m, 3H, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2-$), 7,15 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2-$).

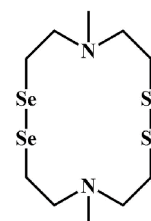
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, RT, ppm): 27,2 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 52,0 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})$), 117,3 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2-$), 120,1 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2-$), 129,4 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2-$), 151,7 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2-$).



Synthese und Charakterisierung von 5,12-Dimethyl-1,2,8,9-tetraseleno-5,12-diazacyclotetradecan, ((SeEt) $_2$ NMe) $_2$ II-rA.

NaHSe wurde nach der Synthese von Klayman et al.^[337] in einem 100 mL Schlenkkolben durch die Reaktion von 3,03 g (0,08 mol) NaBH_4 mit 6,32 g (0,08 mol) Selenpulver in Ethanol unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom hergestellt. In Anlehnung an die Arbeit von Levanova et al.^[232] wurden 4,98 g (0,04 mol) *N*-Methyldichlorodiethylamin Hydrochlorid in Ethanol gelöst langsam über einen Tropftrichter zur ethanolischen Natriumhydrogenselenid-Lösung gegeben und für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für weitere 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die überstehende klare gelbe Lösung wurde vom dunklen Rückstand getrennt und die gelbe Lösung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Aus dem verbliebenen gelben Öl konnten nach Lagerung einiger Tage bei Raumtemperatur gelbe Kristalle isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, RT, ppm): 2,34 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$), 2,79 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3,14 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$).



7.3.2 Homoleptische Komplexverbindungen

Alle synthetisierten Komplexverbindungen wurden unter inerten Bedingungen an einer *Stock'schen* Vakuumapparatur synthetisiert. Arbeiten unter vermindertem Druck bedeutet immer $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Synthese und Charakterisierung von Bis-(*N,N*-bis-trimethylsilylamino)zinn(II), [Sn(N(SiMe₃)₂)₂] 1.

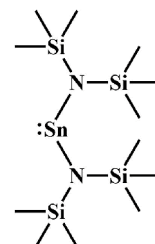
Bis-*N,N*-bis-tri-methylsilylaminozinn wurde nach einer optimierten Synthese von *Schaeffer* et al.^[338] hergestellt. 14,31 mL (68,26 mmol) HMDS wurde bei -196 °C vorgelegt und mit 27,30 mL (68,26 mmol) 2,5 M *n*-BuLi Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zum entstandenen LiHMDS wurden unter Stickstoffkühlung 6,47 g (34,13 mmol) SnCl₂ in 15 mL THF gegeben und für 3 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wurde unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde mittels Vakuumdestillation bei einer Kopftemperatur von 80 °C und einer Ölbadtemperatur von 110 °C als oranges Öl mit einer Ausbeute von 57 % (8,50 g, 19,34 mmol) isoliert werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, RT, ppm): 0,29 (s, 18 H, -CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, RT, ppm): 5,5 (-CH₃).

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 59,6 MHz, RT, ppm): -2,1(-N(SiMe₃)₂).

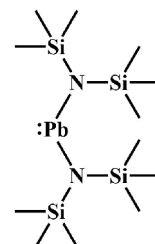
¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆, 111,9 MHz, RT, ppm): 768 (Sn^{II}).



Synthese und Charakterisierung von Bis-(*N,N*-bis-trimethylsilylamino)blei(II), [Pb(N(SiMe₃)₂)₂] 2.

Bis-*N,N*-bis-tri-methylsilylaminoblei wurde in Anlehnung an die Synthese von *Gynane* et al.^[339] nach einer optimierten Synthese aus dem Arbeitskreis Mathur von Atamtürk et al. hergestellt. 6,49 g (40,20 mmol) HMDS wurden Kühlung bei -196 °C mit 16,10 mL (40,20 mmol) 2,5 M *n*-BuLi versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurde anschließend das Lösungsmittel entfernt. 5,59g (20,10 mmol) PbCl₂ wurde in 10 mL THF aktiviert und unter Kühlung mit weiteren 10 mL THF zum LiHMDS gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck aus der Reaktion entfernt. Das Reaktionsgemische wurde mehrmals mit *n*-Heptan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden erneut unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Durch anschließende Vakuumdestillation über eine Zinkeappatur bei einer Ölbadtemperatur von ca. 90 °C konnte das gelbe ölige Produkt in einer Ausbeute von 77 % (8,12 g, 15,38 mmol) isoliert werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, RT, ppm): 0,24 (s, 18 H, -CH₃).

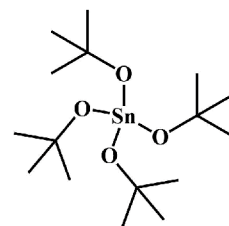


$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, RT, ppm): 5,2 ($-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz, RT, ppm): -5 ($-\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_3)_2$).

Synthese und Charakterisierung von Zinn(IV) Tetrakis-*tert*-Butoxid, $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$ 3.

Tetrakis-*tert*-Butoxid wurde nach einer optimierten Synthese von Chandler et al. [253] hergestellt. 3,85 g (14,78 mmol) Zinn(IV)chlorid in ca. 40 mL *n*-Heptan wurde unter Eisbadkühlung vorgelegt und langsam mit 4,86 g (6,95 ml, 66,51 mmol) Diethylamin versetzt. Bei der Zugabe bildete sich ein gelblich-weißer Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion erneut mit einem Eisbad gekühlt und ca 50 mL *tert*-Buthanol hinzugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung anschließend vom entstandenen Niederschlag abdekantiert. Der farblose Feststoff wurde mehrfach mit *n*-Heptan gewaschen und im Nachhinein unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt konnte mittels Sublimation unter vermindertem Druck bei einer Ölbadtemperatur von ca. 60 °C als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 36,7% (2,23 g, 5,42 mmol) isoliert werden.



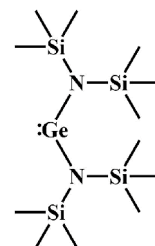
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, RT, ppm): 1,56 (s, 36H, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, RT, ppm): 33,6 und 75,1 ($-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6 , 111,9 MHz, RT, ppm): -373 (Sn^{IV}).

Synthese und Charakterisierung von Bis-(*N,N*-bis-trimethylsilylamino)germanium(II), $[\text{Ge}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 4.

Unter Kühlung bei -196 °C wurden 10 mL (48,3 mmol) HMDS vorgelegt und mit 8,56 mL (21,4 mmol) *n*-BuLi versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 2,48 g (10,7 mmol) Germaniumdichlorid · Dioxan in 25 mL THF suspendiert und mit der zuvor hergestellten $[\text{Li}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]$ -Lösung unter Eisbadkühlung versetzt. Die orange gefärbte Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt und anschließend das Produkt mittels Destillation unter vermindertem Druck bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C und einer Kopftemperatur von 76 °C als oranges Öl in einer Ausbeute von 32 % (3,41 mmol, 1,34 g) isoliert.



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, RT, ppm): 0,31 (s, 18 H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, RT, ppm): 5,7 ($-\text{CH}_3$).

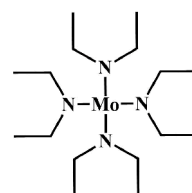
^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 59,6 MHz, RT, ppm): -0,5 (-N(SiMe₃)₂).

Synthese und Charakterisierung von Tetrakis(diethylamido)molybdän(IV), [Mo(NEt₂)₄] 5.

Tetrakis(diethyl-amido)molybdän wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Chisholm et al.^[254] hergestellt.

In einem 100 mL Einhalskolben wurde 2,20 mL (20,00 mmol) Diethylamin unter Kühlung bei -196 °C versetzt vorgelegt und mit 8,00 mL (20,00 mmol) einer 2,5 M *n*-BuLi Lösung.

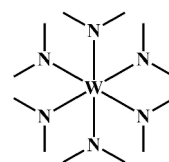
Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das farblose LiNEt₂ wurde unter erneuter Stickstoffkühlung mit 1,10 g (4,00 mmol) MoCl₅ und 20,00 mL *n*-Pentan versetzt und alles für 3,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt und im Vakuum das lilafarbene Produkt bei einer Ölbadtemperatur von ca. 100 °C abdestilliert und direkt weiter umgesetzt. Daher wurde das Zwischenprodukt nicht isoliert und analysiert.



Synthese und Charakterisierung von Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI), [W(NMe₂)₆] 6.

Hexakis(dimethyl-amido)wolfram wurde nach einer optimierten Synthese von Chisholm et al.^[340] hergestellt.

In einem 100 mL Einhalskolben wurden 15,00 mL (30,00 mmol) 2 M Dimethylamin in THF unter Kühlung bei -196 °C vorgelegt und mit 12,00 mL (30,00 mmol) 2,5 M *n*-BuLi Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen und über Nacht gerührt. Unter vermindertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt und dem verbliebenen farblosen Feststoff wurden 1,85 g (5,00 mmol) WCl₆ zugesetzt, das Reaktionsgemisch mit flüssigen Stickstoff gekühlt und 15,00 mL Toluol, 8,00 mL *n*-Heptan und 3,00 mL Dimethoxyethan (DME) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 6 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch Sublimation im Vakuum konnte bei einer Ölbadtemperatur von 100-110 °C das Produkt als rotes kristallines [W(NMe)₆] in einer Ausbeute von 22 % (0,33 g, 0,70 mmol) isoliert werden. Die Zellparameter des isolierten kristallinen Produktes stimmen mit der Literatur überein.^[255,340]



Synthese und Charakterisierung von [Ti(NEt₂)₄] 7, [Zr(NEt₂)₄] 8, [Hf(NEt₂)₄] 9.

Die Übergangsmetall-diethylamide von Titan, Zirkonium und Hafnium wurden nach einer modifizierten Vorschrift von Bradley und Thomas^[258] synthetisiert. Diethylamin wurde unter Kühlung bei -196 °C vorgelegt und mit 2,5 M *n*-BuLi Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lithiumdiethylamid-Lösung wurde unter Stickstoffkühlung mit dem entsprechenden Übergangsmetall-tetrachlorid versetzt und jeweils 15,00 mL Toluol und THF hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 3,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt und mittels Vakuumdestillation wurden die

jeweiligen Metaldiethylamide als farbige Flüssigkeit isoliert werden.

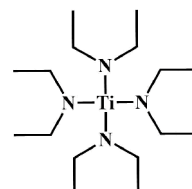
Tetrakis-(diethylamido)titan(IV), [Ti(NEt₂)₄] 7

Ansatzgröße: TiCl₄ 4,10 g (21,00 mmol), HNEt₂ 9,00 mL (87,00 mmol), 2,5 M *n*-BuLi 35,00 mL (87,00 mmol), Ölbadtemperatur: 120 °C

Ausbeute: 64 % (4,78 g, 14,20 mmol); Charakterisierung mittels NMR spektroskopischen Untersuchungen, die mit der Literatur übereinstimmen. [257,258]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, RT, ppm): 1,12 (t, 12H, -CH₃), 3,59 (q, 8H, -CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, RT, ppm): 15,8 (-CH₃), 45,1 (-CH₂CH₃).



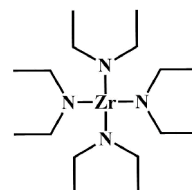
Tetrakis-(diethylamido)zirkonium(IV), [Zr(NEt₂)₄] 8

Ansatzgröße: ZrCl₄ 4,25 g (18,00 mmol), HNEt₂ 7,60 mL (72,00 mmol), 2,5 M *n*-BuLi 29,00 mL (72,00 mmol), Ölbadtemperatur: 135 °C

Ausbeute: 67 % (4,63 g, 12,20 mmol); Charakterisierung mittels NMR spektroskopischen Untersuchungen, die mit der Literatur übereinstimmen. [257,258]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, RT, ppm): 1,14 (t, 12H, -CH₃), 3,34 (q, 8H, -CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, RT, ppm): 16,1 (-CH₃), 43,4 (-CH₂CH₃).



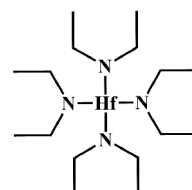
Tetrakis-(diethylamido)hafnium(IV), [Hf(NEt₂)₄] 9

Ansatzgröße: HfCl₄ 4,80 g (15,00 mmol), HNEt₂ 6,27 mL (60,00 mmol), 2,5 M *n*-BuLi 24,00 mL (60,00 mmol), Ölbadtemperatur: 140 °C

Ausbeute: 65 % (4,57 g, 9,80 mmol); Charakterisierung mittels NMR spektroskopischen Untersuchungen, die mit der Literatur übereinstimmen. [258]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, RT, ppm): 1,08 (t, 12H, -CH₃), 3,22 (q, 8H, -CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, RT, ppm): 15,3 (-CH₃), 41,8 (-CH₂CH₃).



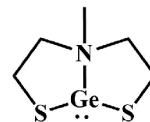
Synthese und Charakterisierung von η^3 (2,2'-(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Germanium(II), [Ge(SEtN(Me)EtS)] 10.

0,2 g [Ge(N(SiMe₃)₂)₂] (0,5 mmol) wurde in 15 mL Toluol gelöst und langsam mit 0,08 g (0,5 mmol) (HSEt)₂NMe versetzt. Die anfänglich leicht orange [Ge(N(SiMe₃)₂)₂]-Lösung entfärbte sich sofort nach der Zugabe von wenigen Tropfen des Liganden. Bei weiterer Ligandenzugabe trübte sich die Reaktionslösung bis ein feiner farbloser Niederschlag entstand. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für weiter 30 Minuten rühren gelassen. Anschließend wurde der farblose Überstand abdekantiert und der das farblose

Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz, RT, ppm): 2,29 (s, 3H, -N(CH₃)), 2,51-2,58 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-), 2,69-2,78 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 75 MHz, RT, ppm): 29,3 (-SCH₂CH₂N-), 46,8 (-NCH₃), 60,7 (-SCH₂CH₂N-).

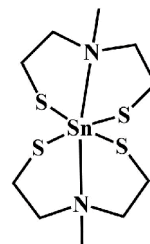


Synthese und Charakterisierung von Bis- η^3 (2,2'-(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Zinn(IV), [Sn(SEtN(Me)EtS)₂] 11.

[Sn(O^tBu)₄] (0,13 g, 0,30 mmol) wurde in 10,00 mL DME gelöst und mit 0,09 g (0,6 mmol) N-Methyldiethanthiolamin versetzt. Bei Zugabe des Liganden zur farblosen Lösung bildete sich sofort ein farbloser Feststoff. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Unter vermindertem Druck wurde der farblose kristalline Feststoff vom Lösungsmittel befreit und mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen. Nach anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck konnte das kristalline farblose Produkt in einer Ausbeute von 87 % (0,11 g, 0,26 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz, RT, ppm): 2,43 (s, 6H, -NCH₃), 2,71 (m, 4H, -NCH₂CH₂S-), 2,87 (m, 4H, -NCH₂CH₂S-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 75 MHz, RT, ppm): 25,4 (-SCH₂CH₂N-), 43,9 (-NCH₃), 57,6 (-SCH₂CH₂N-).



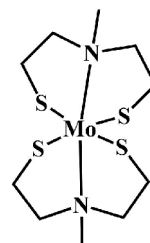
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl₃, 75 MHz, RT, ppm): -182,5 (Sn^{IV}).

Synthese und Charakterisierung von Bis- η^3 (2,2'-(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Molybdän(IV), [Mo(SEtN(Me)EtS)₂] 12.

[Mo(SEtN(Me)EtS)₂] wurde durch eine in-situ Destillation unter vermindertem Druck von [Mo(NEt₂)₄] in einen auf -60 °C gekühlten Kolben, in den (HSEt)₂NMe in DME vorgelegt wurde, erhalten. Bei Kontakt mit dem Liganden färbte sich die lilafarbene [Mo(NEt₂)₄]-Lösung sofort braun. Die Reaktionsmischung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Reaktionskolben bei Raumtemperatur zur Kristallisation gelagert.

Die entstandenen fast schwarzen Kristalle wurden anschließend mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz, RT, ppm): 4,16 und 2,11 (m, 2H und 2H, -SCH₂CH₂NR₂), 5,00 (s, 6H, -NCH₃), 2,45 und 1,31 (m, 2H und 2H, -SCH₂CH₂NR-), 4,36 und 3,54 (m, 2H und 2H, -NCH₂CH₂S-), 6,26 und 5,63 (m, 2H und 2H, -NCH₂CH₂S-).



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, RT, ppm): 77,0 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 66,5 ($-\text{N}(\text{CH}_3)\text{R}$), 64,4 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 70,3 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 120,4 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$).

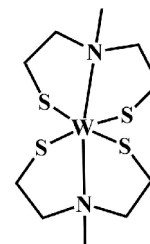
Synthese und Charakterisierung von Bis- η^3 (2,2'-(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Wolfram(IV), $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 13.

$[\text{W}(\text{NMe}_2)_6]$ (0,26 g, 0,60 mmol) wurde in 25,00 mL Toluol gelöst und mit 0,27 g (1,80 mmol) N-Methyldiethanthiolamin versetzt. Die rote Lösung färbte sich bei der Zugabe des Liganden sofort braun. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, danach von bräunlichem Rückstand abdekantiert und bei Raumtemperatur zur Kristallisation gelagert. Die dunklen, fast schwarzen, Kristalle wurden vom Lösungsmittel befreit und einige male mit *n*-Heptan gewaschen. Nach anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck konnte das kristalline dunkle Produkt in einer Ausbeute von 77 % (0,22 g, 0,46 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, RT, ppm): 3,22-3,30 und 2,82-2,96 (*m*, 2H und 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3,32 (*s*, 6H, $-\text{NCH}_3$), 2,43-2,53 (*m*, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3,17-3,2- und 3,86-4,00 (*m*, 2H und 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2,59-2,73 und 4,44-4,56 (*m*, 2H und 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, RT, ppm): 47,9 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 55,3 ($-\text{NCH}_3-$), 65,2 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 70,4 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 97,1 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$).

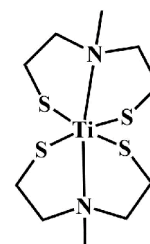
EI-MS (70 eV, 170°C): *m/z* (% Fragment) = 482 (12, $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]^+$), 454 (30, $[\text{WS}_4\text{N}_2\text{H}_{18}\text{C}_8]^+$), 426 (40, $[\text{WS}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{C}_6]^+$), 395 (20, $[\text{WS}_3\text{N}_2\text{H}_{14}\text{C}_6]^+$), 337 (12, $[\text{WS}_3\text{NH}_7\text{C}_3]^+$), 149 (50, $[\text{S}_2\text{NH}_{10}\text{C}_5]^+$), 116 (38, $[\text{SNH}_9\text{C}_5]^+$), 102 (60, $[\text{SNH}_7\text{C}_4]^+$), 91 (54, $[\text{SNH}_8\text{C}_3]^+$), 71 (72, $[\text{NH}_8\text{C}_4]^+$), 57 (96, $[\text{NH}_6\text{C}_3]^+$), 28 (100, $[\text{H}_3\text{C}_2]^+$).



Synthese und Charakterisierung von Bis- η^3 (2,2'-(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Titan(IV), $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 14.

$[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4]$ (0,27 g, 0,79 mmol) wurde in 10,00 mL Toluol gelöst und mit 0,25 g (1,58 mmol) N-Methyldiethanthiolamin versetzt. Die orange Lösung färbte sich bei der Zugabe des Liganden sofort braun und ein rot-brauner Feststoff fiel sofort aus. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Unter vermindertem Druck wurden die braun-roten Kristalle vom Lösungsmittel befreit und mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen. Nach anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck konnte das kristalline dunkle Produkt in einer Ausbeute von 96 % (0,26 g, 0,76 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, RT, ppm): 2,95 (*m*, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2,98(*s*, 6H, $-\text{NCH}_3$), 3,38 (*m*, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3,45 (*m*, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3,71 (*m*, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3,82 (*m* 2H $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3,94 (*m*, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 4,19 (*m*, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 4,35 (*m*, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$).



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, RT, ppm): 34,0 (-SCH₂CH₂N-), 38,6 (-SCH₂CH₂N-), 48,2 (-NCH₃), 63,2 (-SCH₂CH₂N-CH₂CH₂S-).

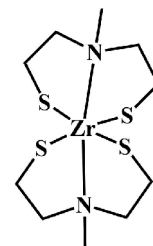
Synthese und Charakterisierung von Bis- η^3 (2,2'-(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Zirkonium(IV), [Zr(SEtN(Me)EtS)₂] 15.

[Zr(NEt₂)₄] (1,37 g, 3,60 mmol) wurde in 15,00 mL Toluol gelöst und mit 1,37 g (9,00 mmol) N-Methyldiethanthiolamin versetzt. Die gelbliche Lösung entfärbte sich sofort bei der Zugabe des Liganden und ein gelber Feststoff fiel schlagartig aus. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Unter vermindertem Druck wurden die gelben Kristalle vom Lösungsmittel befreit und mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen. Nach anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck konnte das kristalline gelbe Produkt in einer Ausbeute von 81 % (1,13 g, 2,90 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, RT, ppm): 2,82 (*m*, 2H, -SCH₂CH₂N-), 2,99 (*s*, 6H, -NCH₃), 3,36 (*m*, 6H, -NCH₂CH₂S-), 3,52 (*m*, 4H, -SCH₂CH₂N-), 3,75 (*m*, 4H, -NCH₂CH₂S-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, RT, ppm): 30,9 (-SCH₂CH₂N-), 32,4 (-SCH₂CH₂N-), 47,3 (-NCH₃), 61,2 (-NCH₂CH₂S-), 63,4 (-NCH₂CH₂S-).

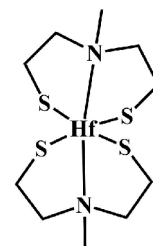
EI-MS (70 eV, 194°C): *m/z* (% Fragment) = 388 (21, [ZrS₄N₂C₁₀H₂₂]⁺), 329 (12, [ZrS₃N₂C₈H₂₀]⁺), 193 (10, [ZrSNC₄H₁₁]⁺), 182 (11, [ZrSNC₃H₁₁]⁺), 123 (10, [ZrSH₂]⁺), 70 (10, [C₃H₈S]⁺), 58 (14, [C₃H₉N]⁺), 43 (12, [C₂H₈]⁺).



Synthese und Charakterisierung von Bis- η^3 (2,2'-(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Hafnium(IV), [Hf(SEtN(Me)EtS)₂] 16.

[Hf(NEt₂)₄] (1,13 g, 2,40 mmol) wurde in 15,00 mL Toluol gelöst und mit 1,11 g (7,30 mmol) N-Methyldiethanthiolamin versetzt. Aus der farblosen Reaktionslösung bildete sich sofort bei der Zugabe des Liganden ein farbloser Feststoff. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Unter vermindertem Druck wurde der farblose kristalline Feststoff vom Lösungsmittel befreit und mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen. Nach anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck konnte das kristalline farblose Produkt in einer Ausbeute von 83 % (0,95 g, 2,00 mmol) isoliert werden. Nach anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck konnte das kristalline farblose Produkt in einer Ausbeute von 83 % (0,95 g, 2,00 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, RT, ppm): 2,85 (*m*, 2H, -NCH₂CH₂S-), 2,98 (*s*, 6H, -NCH₃), 3,34 (*m*, 4H, -NCH₂CH₂S-), 3,45 (*m*, 4H, -SCH₂CH₂N-), 3,60 (*m*, 6H, -SCH₂CH₂N-).



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, RT, ppm): 29,5 (-SCH₂CH₂N-), 30,6 (-SCH₂CH₂N-), 47,1 (-NCH₃), 61,0 (-NCH₂CH₂S-), 63,4 (-NCH₂CH₂S-).

EI-MS (70 eV, 194°C): m/z (% Fragment) = 478 (20, [HfS₄N₂C₁₀H₂₂]⁺), 450 (25, [HfS₄N₂C₈H₂₀]⁺), 417 (40, [HfS₃N₂C₈H₁₈]⁺), 376 (20, [HfS₂NC₆H₁₆]⁺), 345 (27, [HfS₂N-C₆H₁₆]⁺), 208 (42, [HfNCH₃]⁺), 150 (12, [C₅H₁₃NS₂]⁺), 103 (20, [C₄H₁₀NS]⁺), 70 (24, [C₃H₈S]⁺), 56 (44, [C₃H₇N]⁺), 44 (58, [C₃H₉]⁺), 28 (60, [C₂H₄]⁺).

Synthese und Charakterisierung von $\eta^3(2,2'-(\text{methylazadiyl})\text{-bis}-(\text{ethan-1-thiolat}))$ Zinn(II), [Sn(SEtN(Me)EtS)] 17.

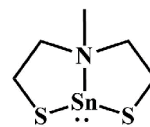
[Sn(N(SiMe₃)₂)₂] (0,34 g, 0,64 mmol) wurde in 10,00 mL Toluol gelöst und mit 0,1 g (0,64 mmol) *N*-Methyldiethanthiolamin versetzt. Bei Zugabe des Liganden zur farblosen Lösung bildete sich sofort ein weiß-gelblicher feiner Feststoff. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Unter vermindertem Druck wurde der gelbliche kristalline Feststoff vom Lösungsmittel befreit und mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen. Nach anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck konnte das kristalline schwach gelbe Produkt in einer Ausbeute von 94 % (0,16 g, 0,60 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO *d*-6, 300 MHz, RT, ppm): 2,48 (s, 3H, -NCH₃), 2,60-2,82 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-), 2,83-2,95 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO *d*-6, 75 MHz, RT, ppm): 62,3 (-NCH₂CH₂S-), 42,7 (-NCH₃), 26,8 (-SCH₂-CCH₂N-).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (DMSO *d*-6, 111,9 MHz, RT, ppm): 123,8 (Sn^{II}).

EI-MS (70 eV, 170°C): m/z (% Fragment) = 269 (78, [SnS₂C₅H₁₁N]⁺), 267 (58, [SnS₂C₅H₁₁N]⁺), 209 (12, [SnSC₃H₇N]⁺), 117 (52, [SC₅H₁₁N]⁺), 116 (24, [SC₅H₁₀N]⁺), 91 (40, [SC₃H₉N]⁺), 71 (64, [C₄H₉N]⁺), 58 (13, [C₃H₈N]⁺), 43 (44, [C₂H₅N]⁺).



Synthese und Charakterisierung von $\eta^3(2,2'-(\text{methylazadiyl})\text{-bis}-(\text{ethan-1-thiolat}))$ Blei(II), [Pb(SEtN(Me)EtS)] 18.

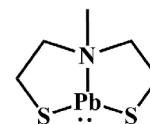
[Pb(N(SiMe₃)₂)₂] (0,50 g, 0,95 mmol) wurde in 15,00 mL Toluol gelöst und mit 0,3 g (1,99 mmol) *N*-Methyldiethanthiolamin versetzt. Bei Zugabe des Liganden zur gelblichen Lösung bildete sich sofort ein gelber Feststoff. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Unter vermindertem Druck wurde der gelbe kristalline Feststoff vom Lösungsmittel befreit und mehrmals mit *n*-Heptan gewaschen. Nach anschließendem Trocknen unter vermindertem Druck konnte das kristalline gelbe Produkt in einer Ausbeute von 73 % (0,35 g, 0,69 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO *d*-6, 300 MHz, RT, ppm): 2,42 (s, 3H, -NCH₃), 2,90-3,05 (m, 2H, -SCH₂CH₂N-), 3,09-3,25 (m, 2H, -SCH₂CH₂N-), 3,36-3,54 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO *d*-6, 75 MHz, RT, ppm): 66,3 (-NCH₂CH₂S-), 44,2 (-NCH₃), 27,1 (-NCH₂CH₂S-).

$^{207}\text{Pb-NMR}$ (DMSO *d*-6, 63 MHz, RT, ppm): 2852 (**Pb^{II}**).

EI-MS (70 eV, 194°C): *m/z* (% Fragment) = 357 (100, [PbS₂C₅H₁₁N]⁺), 355 (46, [PbS₂C₅H₁₁N]⁺), 311 (14, [PbSC₄H₁₀]⁺), 298 (12, [PbSC₃H₈N]⁺), 269 (20, [PbSCH₄N]⁺), 208 (48, [Pb]⁺), 116 (64, [C₅H₁₀NS]⁺), 102 (22, [C₆H₁₆N]⁺), 58 (18, [C₃H₈N]⁺), 71 (44, [C₄H₉N]⁺).

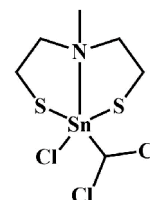


Synthese und Charakterisierung von Chloro(dichlormethyl) η^3 (2,2'-(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat) Zinn(IV), [Sn(SEtN(Me)EtS)ClCCl₂H] **19**.

Br η^3 (2,2'-(methylazadiyl)-bis-(ethan-1-thiolat)) Zinn(II), [Sn(SEtN(Me)EtS)] **17**, wurde in Chloroform gelöst. Die gelbe Lösung wurde über Nacht zur Kristallisation bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die gewachsenen farblosen Kristalle wurden mittels röntgenkristallografischen Untersuchungen charakterisiert. Aus Umkristallisation aus Pyridin führten ebenfalls zu farblosen Kristalle mit den selben Zellparametern.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz, RT, ppm): 2,81 (s, 3H, -NCH₃), 2,83-2,90 (m, 2H, -SCH₂CH₂N-), 2,95-3,00 (m, 2H, -SCH₂CH₂N-), 3,03-3,10 (m, 4H, -SCH₂CH₂N-), 2,53 (s, 1H, -CCl₂H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 75 MHz, RT, ppm): 24,4 (-SCH₂CH₂N-), 43,4 (-CH₃), 57,9 (-SCH₂CH₂N-), 44,1 (-CCl₂H).



$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl₃, 111,9 MHz, RT, ppm): -134 (**Sn^{IV}**).

7.4 CVD-Experimente

Die synthetisierten Präkursoren **13** und **14** wurden mittels Gasphasenabscheidung in CVD-Experimenten zu dem entsprechenden Übergangsmetalldisulfid zersetzt. Die verwendeten Substrate (Silizium (100 Si) und Aluminiumoxid (AlOx), Al₂O₃) wurden durch Ultraschallbehandlung von jeweils 15 min in *iso*-Propanol, Aceton und Ethylacetat vor der Beschichtung gesäubert, um organischen und anorganischen Verunreinigungen vorzubeugen. Ein schematischer Aufbau eines CVD-Setups ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

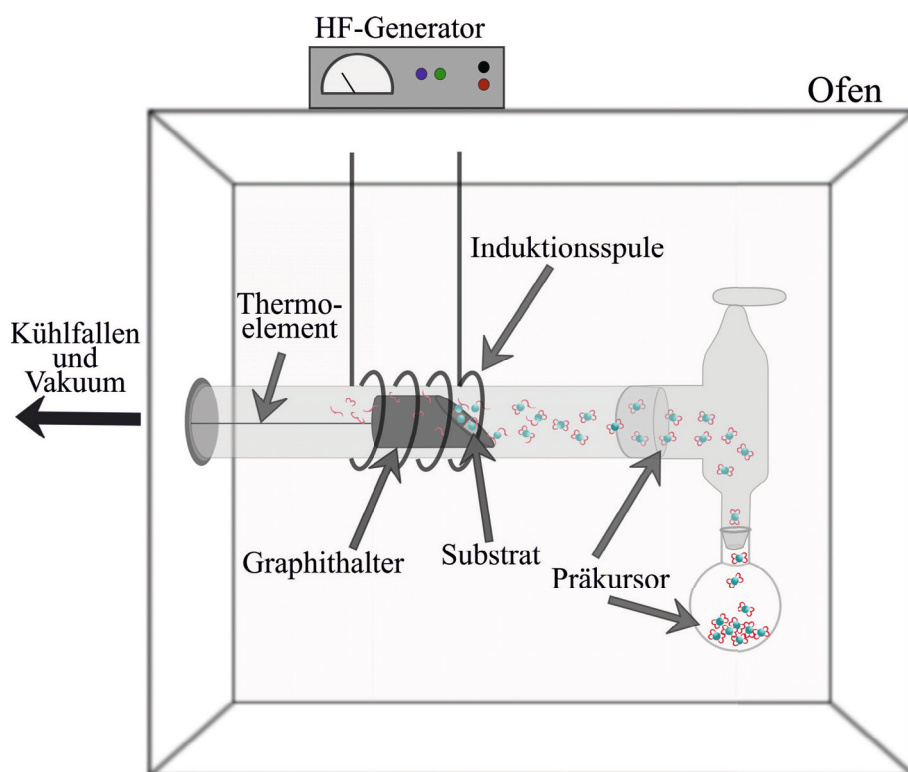


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau einer CVD-Anlage.

In Tabelle 7.2 sind die verwendeten Parameter für die CVD Abscheidungen der Präkursoren **13** und **14** aufgeführt.

Tabelle 7.2: Verwendete Parameter der CVD Zersetzung von $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13** und $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14**

	$[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 13	$[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 14
Substrat	Si, AlO _x , FTO, CF	Si, AlO _x
Prozessdauer [min]	20 - 180	20 - 120
Präkursortemperatur [°C]	135-150	160-175
Substrathaltertemperatur [°C]	600	600-650
Druck [mbar]	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸

Meist wurden mehrere und unterschiedliche Substrate gleichzeitig auf dem Graphithalter befestigt um das Schichtwachstum bei gleichen Bedingungen auf unterschiedlichen Substraten untersuchen und vergleichen zu können. In den meisten Fällen wurde ein Graphithalter verwendet, dessen Front auf ungefähr 45° abgeschrägt war und so der Präkursorfluss in einem schrägen Winkel auf die Substrate trifft, wodurch die Reaktion auf oder nahe an der heißen Substratoberfläche stattfinden kann und die nach der Zersetzung entstandenen Ligandenfragmente einfach vom Substrat wegtransportiert werden können. Für den CVD-Prozess wurde der Glasaufbau (inkl. des an das Thermoelement angeschlossenen Graphithalter mit befestigten Substraten) unter Vakuum mit einem Heißluftföhn bei

600 °C aufgeheizt um anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurde im Stockstoff-Gegenstrom der Kolben mit dem entsprechenden Präkursor an die Apparatur angebracht und ebenfalls unter Vakuum gesetzt. Der Präkursor wurde durch Schließen des Hahns von der restlichen CVD Apparatur getrennt während der Graphithalter und der Ofen im auf die gewünschten Temperaturen geheizt wurden. Waren die gewählten Temperaturen erreicht, wurde durch Öffnen des Hahns der Präkursorfluss gestartet und damit der CVD-Prozess begonnen. Nach gewünschter Prozessdauer wurden die Heizelemente ausgestellt und das Thermoelement mit dem Graphithalter und den darauf befestigten Substraten im Vakuum abkühlen gelassen, bevor die Substrate mit dem abgeschiedenen Material entnommen wurden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] B. Javvaji, B. He, X. Zhuang, H. S. Park, *Physical Review Materials* **2019**, 3(12), 1–9.
- [2] H. Nan, R. Zhou, X. Gu, S. Xiao, K. K. Ostrikov, *Nanoscale* **2019**, 11(41), 19202–19213.
- [3] L. N. Tripathi, S. Barua, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2019**, 65(4), 1–18.
- [4] J. Lee, S. Pak, Y. W. Lee, Y. Park, A. R. Jang, J. Hong, Y. Cho, B. Hou, S. Lee, H. Y. Jeong, H. S. Shin, S. M. Morris, S. N. Cha, J. I. Sohn, J. M. Kim, *ACS Nano* **2019**, 13(11), 13047–13055.
- [5] C. K. Sumesh, S. C. Peter, *Dalton Transactions* **2019**, 48(34), 12772–12802.
- [6] K. Ren, Y. Luo, S. Wang, J. P. Chou, J. Yu, W. Tang, M. Sun, *ACS Omega* **2019**, 4(26), 21689–21697.
- [7] P. Yao, D. He, P. Zereszki, Y. Wang, H. Zhao, *Applied Physics Letters* **2019**, 115(26), 2631031–2631034.
- [8] T. Leng, K. Parvez, K. Pan, J. Ali, D. McManus, K. S. Novoselov, C. Casiraghi, Z. Hu, *2D Materials* **2020**, 7(2), 024004.
- [9] P. V. Kolesnichenko, Q. Zhang, T. Yun, C. Zheng, M. S. Fuhrer, J. A. Davis, *2D Materials* **2020**, 7(2), 025008.
- [10] A. S. Sarkar, A. Mushtaq, D. Kushavah, S. K. Pal, *Nature Materials* **2020**, 4(1), 1–9.
- [11] D.-j. Yun, H. Lee, J. Baik, M. Seol, H. Kim, H.-j. Shin, *2D Materials* **2020**, 7(2), 1–12.
- [12] L. D. Landau, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **1937**, 11, 26.
- [13] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics part 2*, 3. Aufl., **1980**.
- [14] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, 102(30), 10451–10453.
- [15] A. Geim, K. Novoselov, *Nature Mater* **2007**, 6(183), 1–14.
- [16] H. Gleiter, *Acta mater.* **2000**, 48(1), 1–29.
- [17] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 3. Aufl., Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**, S. 1–370.

- [18] Z. Gao, Q. Ji, P. C. Shen, Y. Han, W. S. Leong, N. Mao, L. Zhou, C. Su, J. Niu, X. Ji, M. M. Goulamaly, D. A. Muller, Y. Li, J. Kong, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2018**, 10(40), 34401–34408.
- [19] P. Miró, M. Audiffred, T. Heine, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43(18), 6537–6554.
- [20] M. Ahmadi, O. Zabihi, S. Jeon, M. Yoonessi, A. Dasari, S. Ramakrishna, M. Naebe, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 00, 1–39.
- [21] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* **2011**, 3(1), 20–30.
- [22] J. R. Brent, N. Savjani, P. O'Brien, *Progress in Materials Science* **2017**, 89, 411–478.
- [23] C. E. Boott, A. Nazemi, I. Manners, *Angewandte Chemie - International Edition* **2015**, 54(47), 13876–13894.
- [24] S. Jeong, D. Yoo, J. T. Jang, M. Kim, J. Cheon, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134(44), 18233–18236.
- [25] K. H. Park, J. Choi, H. J. Kim, D. H. Oh, J. R. Ahn, S. U. Son, *Small* **2008**, 4(7), 945–950.
- [26] R. P. Feynman, *Deutsches Museum: Kultur & Technik* **2000**, 1, 1–8.
- [27] R. F. Frindt, *Physical Review* **1965**, 140(2A), 536–539.
- [28] R. F. Frindt, *Journal of Applied Physics* **1966**, 37(4), 1928–1929.
- [29] P. Joensen, R. F. Frindt, S. R. Morrison, *Materials Research Bulletin* **1986**, 21, 457–461.
- [30] K. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306(54), 666–669.
- [31] A. Lipp, K. A. Schwetz, K. Hunold, *Journal of the European Ceramic Society* **1989**, 5(1), 3–9.
- [32] M. E. Dávila, G. Le Lay, *Scientific Reports* **2016**, 6(20714), 1–9.
- [33] V. V. Korolkov, I. G. Timokhin, R. Haubrichs, E. F. Smith, L. Yang, S. Yang, N. R. Champness, M. Schröder, P. H. Beton, *Nature Communications* **2017**, 8(1), 1–8.
- [34] F. Xia, H. Wang, J. C. M. Hwang, A. H. C. Neto, L. Yang, *Nature Reviews Physics* **2019**, 1(5), 306–317.
- [35] Z. Hu, T. Niu, R. Guo, J. Zhang, M. Lai, J. He, L. Wang, W. Chen, *Nanoscale* **2018**, 10(46), 21575–21603.
- [36] P. W. Bridgman, *Journal of the American Chemical Society* **1914**, 36(7), 1344–1363.
- [37] J. Tao, J. Chai, L. Guan, J. Pan, S. Wang, *Applied Physics Letters* **2015**, 106(8), 081602.

- [38] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. D. Ye, *ACS Nano* **2014**, 8(4), 4033–4041.
- [39] R. E. Abutbul, E. Segev, U. Argaman, G. Makov, Y. Golan, *Advanced Materials* **2018**, 30(41), 1–8.
- [40] S. Wendell, *Progress in Solid State Chemistry* **1971**, 6, 57–118.
- [41] A. F. Young, C. Sanloup, E. Gregoryanz, S. Scandolo, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Physical Review Letters* **2006**, 96(15), 1–4.
- [42] Z. Q. Wang, T. Y. Lü, H. Q. Wang, Y. P. Feng, J. C. Zheng, *Frontiers of Physics* **2019**, 14(3), 1–45.
- [43] R. Hultgren, N. S. Gingrich, B. E. Warren, *The Journal of Chemical Physics* **1935**, 3(6), 351–355.
- [44] F. Jellinek, J. C. Wildervan, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1964**, 328(5-6), 309–318.
- [45] W. J. Schutte, J. L. DE Boer, F. Jellinek, *Journal of Solid State Chemistry* **1987**, 70(2), 207–209.
- [46] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chemical Reviews* **2013**, 113(5), 3766–3798.
- [47] M. S. Strano, A. Kis, J. N. Coleman, Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, *Nature Nanotechnology* **2012**, 7(11), 699–712.
- [48] C. Wang, S. Yang, W. Xiong, C. Xia, H. Cai, B. Chen, X. Wang, X. Zhang, Z. Wei, S. Tongay, J. Li, Q. Liu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18(40), 27750–27753.
- [49] X. Fan, W. Sun, F. Meng, A. Xing, J. Liu, *Green Energy & Environment* **2017**, 3(1), 2–19.
- [50] Z. Chang, J. Xu, X. Zhang, *Advanced Energy Materials* **2017**, 1700875, 1–21.
- [51] K. Sun, Q. Zhang, D. C. Bock, X. Tong, D. Su, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, E. S. Takeuchi, H. Gan, *Journal of the Electrochemical Society* **2017**, 164(6), A1291–A1297.
- [52] G. Zhao, K. Rui, S. X. Dou, W. Sun, *Advanced Functional Materials* **2018**, 28(43), 1–26.
- [53] J. Li, Z. Zhao, Y. Ma, Y. Qu, *ChemCatChem* **2017**, 9(9), 1554–1568.
- [54] N. Choudhary, M. Patel, Y. H. Ho, N. B. Dahotre, W. Lee, J. Y. Hwang, W. Choi, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3(47), 24049–24054.
- [55] L. Yu, J. Wang, T. Chen, Y. Wang, Q. Xu, *Applied Organometallic Chemistry* **2014**, 28(8), 652–656.
- [56] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43(22), 7787–7812.

- [57] M. Donarelli, L. Ottaviano, *Sensors* **2018**, 18(11), 1–45.
- [58] C. Anichini, W. Czepa, D. Pakulski, A. Aliprandi, A. Ciesielski, P. Samorì, *Chemical Society Reviews* **2018**, 47(13), 4860–4908.
- [59] H. Li, Z. Yin, Q. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. W. H. Fam, A. I. Y. Tok, Q. Zhang, H. Zhang, *Small* **2012**, 8(1), 63–67.
- [60] X. Li, M. Sun, C. Shan, Q. Chen, X. Wei, *Advanced Materials Interfaces* **2018**, 5(5), 1–24.
- [61] O. J. Island, A. J. Molina-Mendoza, M. Barawi, R. Biele, E. Flores, J. M. Clamagirand, J. R. Ares, C. Sánchez, H. S. J. van der Zant, R. D’Agosta, I. J. Ferrer, A. Castellanos-Gomez, *Nature* **1990**, 345(6270), 18.
- [62] Z. Sun, A. Martinez, F. Wang, *Nature Photonics* **2016**, 10(4), 227–238.
- [63] W. Wu, L. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Lin, S. Niu, D. Chenet, X. Zhang, Y. Hao, T. F. Heinz, J. Hone, Z. L. Wang, *Nature* **2014**, 514(7253), 470–474.
- [64] L. Wang, Y. Zhang, Z. Liu, L. Guo, Z. Peng, *Green Energy & Environment* **2017**, 2(3), 186–203.
- [65] S. Zhou, J. Chen, L. Gan, Q. Zhang, Z. Zheng, H. Li, T. Zhai, *Science Bulletin* **2016**, 61(3), 227–235.
- [66] D. Tan, H. E. Lim, F. Wang, N. B. Mohamed, S. Mouri, W. Zhang, Y. Miyauchi, M. Ohfuchi, K. Matsuda, *Nano Research* **2017**, 10(2), 546–555.
- [67] D. Tan, H. E. Lim, F. Wang, N. B. Mohamed, S. Mouri, K. Sandhaya, W. Zhang, Y. Miyauchi, M. Ohfuchi, K. Matsuda, „Anisotropic Optical Properties of Layered Germanium Sulfide“, **2016**.
- [68] M. N. Ali, J. Xiong, S. Flynn, J. Tao, Q. D. Gibson, L. M. Schoop, T. Liang, N. Haldolaarachchige, M. Hirschberger, N. P. Ong, R. J. Cava, *Nature* **2014**, 514(7521), 205–208.
- [69] D. A. Chenet, O. B. Aslan, P. Y. Huang, C. Fan, A. M. Van Der Zande, T. F. Heinz, J. C. Hone, *Nano Letters* **2015**, 15(9), 5667–5672.
- [70] H. B. Ribeiro, M. A. Pimenta, C. J. De Matos, R. L. Moreira, A. S. Rodin, J. D. Zapata, E. A. De Souza, A. H. Castro Neto, *ACS Nano* **2015**, 9(4), 4270–4276.
- [71] Y. Ye, Q. Guo, X. Liu, C. Liu, J. Wang, Y. Liu, J. Qiu, *Chemistry of Materials* **2017**, 29(19), 8361–8368.
- [72] L. Makinistian, E. A. Albanesi, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2006**, 74(4), 15–21.
- [73] D. Tan, W. Zhang, X. Wang, S. Koirala, Y. Miyauchi, K. Matsuda, *Nanoscale* **2017**, 9(34), 12425–12431.

- [74] S. Del Bucchia, J. Jumas, M. Maurin, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1981**, 37(10), 1903–1905.
- [75] G. Bissert, K.-F. Hesse, *Acta Crystallographica Section B* **1978**, 34, 1322–1323.
- [76] W. H. Zachariasen, *Physical Review* **1932**, 40(6), 917–922.
- [77] H. Krebs, D. Langner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1964**, 334(1-2), 37–49.
- [78] D. Zagorac, K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2011**, 84(4), 045206–1–045206–13.
- [79] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang, *Nature Nanotechnology* **2014**, 9(5), 372–377.
- [80] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115(19), 8706–8715.
- [81] A. C. Berends, C. De Mello Donega, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, 8(17), 4077–4090.
- [82] S. Das, J. A. Robinson, M. Dubey, H. Terrones, M. Terrones, *Annual Review of Materials Research* **2015**, 45(1), 1–27.
- [83] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nature chemistry* **2013**, 5(4), 263–75.
- [84] G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. Chen, M. Chhowalla, *ACS Nano* **2012**, 6(8), 7311–7317.
- [85] B. E. Brown, *Acta Crystallographica* **1966**, 20(2), 268–274.
- [86] A. Spijkerman, J. L. de Boer, A. Meetsma, G. A. Wiegers, *Physical Review B* **1997**, 56(21), 13757–13767.
- [87] A. E. van Arkel, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1926**, 45(6), 437–444.
- [88] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik Band 1*, 4. Aufl., Springer Spektrum, Bremen, Deutschland, **2016**, S. 1–410.
- [89] G. H. Han, D. L. Duong, D. H. Keum, S. J. Yun, Y. H. Lee, *Chemical Reviews* **2018**, 118(13), 6297–6336.
- [90] K. S. Novoselov, A. H. Castro Neto, *Physica Scripta* **2012**, T146, 014006.
- [91] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Physical Review Letters* **2010**, 105(13), 2–5.
- [92] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, *Nano Letters* **2011**, 11(12), 5111–5116.

- [93] H. R. Gutie, N. Perea-lo, A. Laura, A. Berkdemir, B. Wang, M. Terrones, *Nano Letters* **2013**, 13(8), 3447–3454.
- [94] A. Palumbo, F. Toulomousis, R. C. Chang, E. H. Yang, *ACS Applied Bio Materials* **2018**, 1(5), 1448–1457.
- [95] S. Masimukku, Y.-C. Hu, Z.-H. Lin, S.-W. Chan, T.-M. Chou, J. M. Wu, *Nano Energy* **2018**, 46, 338–346.
- [96] C. Zhu, D. Du, Y. Lin, *Biosensors and Bioelectronics* **2017**, 89, 43–55.
- [97] F. Tian, J. Lyu, J. Shi, M. Yang, *Biosensors and Bioelectronics* **2017**, 89, 123–135.
- [98] A. S. Pawbake, R. G. Waykar, D. J. Late, S. R. Jadkar, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, 8(5), 3359–3365.
- [99] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Letters* **2010**, 10(4), 1271–1275.
- [100] N. Peimyoo, J. Shang, C. Cong, X. Shen, X. Wu, E. K. Yeow, T. Yu, *ACS Nano* **2013**, 7(12), 10985–10994.
- [101] T. Georgiou, R. Jalil, B. D. Belle, L. Britnell, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, Y.-j. Kim, A. Gholinia, S. J. Haigh, O. Makarovskiy, L. Eaves, L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Nanotechnology* **2013**, 8(2), 100–103.
- [102] M. W. Iqbal, M. Z. Iqbal, M. F. Khan, M. A. Shehzad, Y. Seo, *Nature Scientific Reports* **2015**, (5), 1–9.
- [103] G.-h. Lee, Y.-j. Yu, X. Cui, N. Petrone, C.-h. Lee, S. Choi, D.-y. Lee, C. Lee, W. J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim, J. Hone, L. E. E. E. T. Al, *ASC Nano* **2013**, 7(9), 7931–7936.
- [104] N. Harada, S. Sato, N. Yokoyama, *Journal of Applied Physics* **2014**, 115(3), 034505–1–8.
- [105] W. A. Brainerd, *NASA technical note* **1969**, 1–22.
- [106] C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology Letters* **2004**, 17(3), 389–397.
- [107] K. Kang, S. Xie, L. Huang, Y. Han, P. Y. Huang, K. F. Mak, C. J. Kim, D. Muller, J. Park, *Nature* **2015**, 520(7549), 656–660.
- [108] J. Ribeiro-Soares, R. M. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2014**, 90(11), 115438–1–10.
- [109] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *ACS nano* **2014**, 8(2), 1102–20.
- [110] J. Djamil, A. L. Hansen, C. Backes, W. Bensch, U. Schürmann, L. Kienle, A. Düvel, P. Heitjans, *Nanoscale* **2018**, 10(45), 21142–21150.

- [111] S. Mangelsen, B. R. Srinivasan, U. Schürmann, L. Kienle, C. Näther, W. Bensch, *Dalton Transactions* **2019**, 48(4), 1184–1201.
- [112] K. Rahimi, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, 22, 7412–7420.
- [113] I. Song, H. Cheul, *RSC Advances* **2014**, 5, 7495–7514.
- [114] M. D. Tran, J. H. Kim, Y. H. Lee, *Current Applied Physics* **2016**, 16(9), 1159–1174.
- [115] Y. Shi, H. Zhang, W. H. Chang, H. S. Shin, L. J. Li, *MRS Bulletin* **2015**, 40(7), 566–576.
- [116] C. Liu, X. Yan, X. Song, S. Ding, D. W. Zhang, P. Zhou, *Nature Nanotechnology* **2018**, 13(5), 404–410.
- [117] C. Gong, C. Huang, J. Miller, L. Cheng, Y. Hao, D. Cobden, J. Kim, R. S. Ruoff, R. M. Wallace, K. Cho, X. Xu, Y. J. Chabal, *ACS Nano* **2013**, 7(12), 11350–11357.
- [118] S. Najmaei, Z. Liu, W. Zhou, X. Zou, G. Shi, S. Lei, B. I. Yakobson, J. C. Idrobo, P. M. Ajayan, J. Lou, *Nature Materials* **2013**, 12(8), 754–759.
- [119] B. Unrecht, Dissertation, Universität Hamburg, **2001**.
- [120] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science* **2013**, 340(6139), 72–75.
- [121] K. G. Zhou, N. N. Mao, H. X. Wang, Y. Peng, H. L. Zhang, *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, 50(46), 10839–10842.
- [122] A. Jawaid, J. Che, L. F. Drummy, J. Bultman, A. Waite, M. S. Hsiao, R. A. Vaia, *ACS Nano* **2017**, 11(1), 635–646.
- [123] D. Yang, R. F. Frindt, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, 57(6-8), 1113–1116.
- [124] F. Huang, J. K. Jian, R. Wu, *Journal of Materials Science* **2016**, 51(22), 10160–10165.
- [125] V. Brune, C. Hegemann, S. Mathur, *Inorganic Chemistry* **2019**, 58(15), 9922–9934.
- [126] S. Mathur, H. Shen, N. Donia, *ECS Transactions* **2006**, 3(9), 3–13.
- [127] L. A. Aslanov, G. V. Fetisov, K. A. Paseshnichenko, S. F. Dunaev, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, 352, 220–248.
- [128] X. Zhang, L. Hou, A. Ciesielski, P. Samorì, *Advanced Energy Materials* **2016**, 6(23), 1–21.
- [129] H. Li, P. Li, J. K. Huang, M. Y. Li, C. W. Yang, Y. Shi, X. X. Zhang, L. J. Li, *ACS Nano* **2016**, 10(11), 10516–10523.
- [130] A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press, **1998**.
- [131] W. Zhou, X. Zou, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Shi, J. Kong, J. Lou, P. M. Ajayan, B. I. Yakobson, J. C. Idrobo, *Nano Letters* **2013**, 13(6), 2615–2622.

- [132] Y. C. Lin, W. Zhang, J. K. Huang, K. K. Liu, Y. H. Lee, C. T. Liang, C. W. Chu, L. J. Li, *Nanoscale* **2012**, 4(20), 6637–6641.
- [133] S. Balendhran, J. Z. Ou, M. Bhaskaran, S. Sriram, S. Ippolito, Z. Vasic, E. Kats, S. Bhargava, S. Zhuiykov, K. Kalantar-Zadeh, *Nanoscale* **2012**, 4(2), 461–466.
- [134] G. Clark, S. Wu, P. Rivera, J. Finney, P. Nguyen, D. H. Cobden, X. Xu, *APL Materials* **2014**, 2(10).
- [135] Y. H. Lee, X. Q. Zhang, W. Zhang, M. T. Chang, C. T. Lin, K. D. Chang, Y. C. Yu, J. T. W. Wang, C. S. Chang, L. J. Li, T. W. Lin, *Advanced Materials* **2012**, 24(17), 2320–2325.
- [136] Q. Ji, Y. Zhang, Y. Zhang, Z. Liu, *The Royal Society of Chemistry* **2015**, 44(9), 2587–2602.
- [137] A. Alharbi, D. Shahrjerdi, *Applied Physics Letters* **2016**, 109(19), 193502 – 193502–5.
- [138] M. Mattinen, G. Popov, M. Vehkamäki, P. J. King, K. Mizohata, P. Jalkanen, J. Räisänen, M. Leskelä, M. Ritala, *Chemistry of Materials* **2019**, 31(15), 5713–5724.
- [139] Y. Shi, L. J. Li, „Synthesis of transition metal dichalcogenides“ in *2D Materials: Properties and Devices*, **2017**, Kapitel 19, S. 344–358.
- [140] A. Zangwill, *PHYSICS AT SURFACES*, Cambridge University Press, Cambridge, USA, **1988**, S. 1–136.
- [141] X. Wang, H. Feng, Y. Wu, L. Jiao, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135(14), 5304–5307.
- [142] Y. Gong, Z. Lin, G. Ye, G. Shi, S. Feng, Y. Lei, A. L. Elías, N. Perea-Lopez, R. Vajtai, H. Terrones, Z. Liu, M. Terrones, P. M. Ajayan, *ACS Nano* **2015**, 9(12), 11658–11666.
- [143] A. M. Van Der Zande, P. Y. Huang, D. A. Chenet, T. C. Berkelbach, Y. You, G. H. Lee, T. F. Heinz, D. R. Reichman, D. A. Muller, J. C. Hone, *Nature Materials* **2013**, 12(6), 554–561.
- [144] X. Lu, M. I. B. Utama, J. Lin, X. Gong, J. Zhang, Y. Zhao, S. T. Pantelides, J. Wang, Z. Dong, Z. Liu, W. Zhou, Q. Xiong, *Nano Letters* **2014**, 14(5), 2419–2425.
- [145] W. Ge, K. Kawahara, M. Tsuji, H. Ago, *Nanoscale* **2013**, 5(13), 5773–5778.
- [146] Y. Yu, C. Li, Y. Liu, L. Su, Y. Zhang, L. Cao, *Scientific Reports* **2013**, 3, 1–6.
- [147] J. E. Lennard-Jones, *Transactions of the Faraday Society* **1932**, 28, 333–359.
- [148] A. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 1–2149.
- [149] M. Farmanbar, G. Brocks, *Physical Review B* **2016**, 93(8), 1–12.
- [150] F. Huber, J. Berwanger, S. Polesya, S. Mankovsky, H. Ebert, F. J. Giessibl, *Science* **2019**, 366(6462), 235–238.

- [151] I. Song, C. Park, M. Hong, J. Baik, H. J. Shin, H. C. Choi, *Angewandte Chemie - International Edition* **2014**, 53(5), 1266–1269.
- [152] R. Scarfiello, A. Cesari, D. Altamura, S. Masi, C. Nobile, F. Balzano, C. Giannini, V. Grillo, A. H. Tavabi, R. E. Dunin-Borkowski, G. Uccello-Barretta, P. Davide Cozzoli, A. Rizzo, *Nanoscale Advances* **2019**, 1(7), 2772–2782.
- [153] S. Mathur, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, *SPIE Newsroom* **2006**, 1, 1–4.
- [154] J. I. Brauman, *Science* **1992**, 255(5048), 1049.
- [155] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, 2. Aufl., **1999**.
- [156] X. Liu, J. Wu, W. Yu, L. Chen, Z. Huang, H. Jiang, J. He, Q. Liu, Y. Lu, D. Zhu, W. Liu, P. Cao, S. Han, X. Xiong, W. Xu, J.-P. Ao, K.-W. Ang, Z. He, *Advanced Functional Materials* **2017**, 1606469.
- [157] J. Gavillet, T. Belmonte, D. Hertz, H. Michel, *Thin Solid Films* **1997**, 301(1-2), 35–44.
- [158] Y. Yoo, Z. P. Degregorio, J. E. Johns, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137(45), 14281–14287.
- [159] L. M. Xie, *Nanoscale* **2015**, 7(44), 18392–18401.
- [160] M. Veith, N. Lecerf, S. Mathur, H. Shen, S. Hübner, *Chemistry of Materials* **1999**, 11(11), 3103–3112.
- [161] I. Tanabe, M. Gomez, W. C. Coley, D. Le, E. M. Echeverria, G. Stecklein, V. Kandyba, S. K. Balijepalli, V. Klee, A. E. Nguyen, E. Preciado, I. H. Lu, S. Bobek, D. Barroso, D. Martinez-Ta, A. Barinov, T. S. Rahman, P. A. Dowben, P. A. Crowell, L. Bartels, *Applied Physics Letters* **2016**, 108(25), 10–14.
- [162] S. N. Mikhailov, D. Ariosa, J. Weber, Y. Baer, W. Hänni, X. M. Tang, P. Alers, *Diamond and Related Materials* **1995**, 4(9), 1137–1141.
- [163] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*, 2. Aufl., Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A., **1999**, S. 306.
- [164] G. Winter, *Fortschritte der Mineralogie* **1986**, 90(8), 736–742.
- [165] M. Bagby, S. J. Marshall, G. W. Marshall, *The Journal of Prosthetic Dentistry* **1990**, 63(1), 21–25.
- [166] H. Briehl, „Werkstoffspezifische Chemie und Anwendungen einiger nichtmetallischer Elemente“ in *Chemie der Werkstoffe*, B.G. Teubner Stuttgart, **2014**, Kapitel 2, S. 11–34.
- [167] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1969**, 25(5), 925–946.

- [168] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **1976**, (A32), 751–767.
- [169] R. M. LoPachin, T. Gavin, A. DeCaprio, D. S. Barber, *Chemical Research in Toxicology* **2012**, 25(2), 239–251.
- [170] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85(22), 3533–3539.
- [171] L. Pauling, *Journal of the American Chemical Society* **1931**, 53(4), 1367–1400.
- [172] P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Accounts of Chemical Research* **1979**, 12(8), 276–281.
- [173] A. F. Devillanova, D. Wolf-Walter, „Introduction“ in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, , Bd. 12. Aufl., The Royal Society of Chemistry, **2007**, S. 1–4.
- [174] V. M. Goldschmidt, *Die Naturwissenschaften* **1926**, 14(21), 477–485.
- [175] R. D. Shannon, H. Vincent, A. Kjekshus, T. Rakke, G. C. Allen, K. D. Warren, „Relationships between covalency, interatomic distances, and magnetic properties in halides and chalcogenides“ in *Chemical Bonding in Solids*, Springer Berlin Heidelberg, **1974**, S. 1–43.
- [176] F. R. Gamble, *Journal of Solid State Chemistry* **1974**, 9(4), 358–367.
- [177] J. P. Shupp, A. S. Kinne, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2014**, 33(19), 5238–5245.
- [178] Y. V. Lim, Z. X. Huang, Y. Wang, F. H. Du, J. Zhang, T. P. Chen, L. K. Ang, H. Y. Yang, *RSC Advances* **2016**, 6(109), 107768–107775.
- [179] J. Guo, X. Chen, Y. Yi, W. Li, C. Liang, *RSC Advances* **2014**, 4(32), 16716–16720.
- [180] B. A. N. Gleizes, *Chem.Vap.Deposition* **2000**, 6(4), 155–173.
- [181] A. A. Tedstone, E. A. Lewis, N. Savjani, X. L. Zhong, S. J. Haigh, P. O. Brien, D. J. Lewis, *Chemistry of Materials* **2017**, (29), 3858–3862.
- [182] N. E. Richey, C. Haines, J. L. Tami, L. McElwee-White, *Chemical Communications* **2017**, 53(55), 7728–7731.
- [183] E. S. Peters, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14(23), 3474–3477.
- [184] C. J. Carmalt, S. A. O'Neill, I. P. Parkin, E. S. Peters, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 830–834.
- [185] C. J. Carmalt, E. S. Peters, I. P. Parkin, D. A. Tocher, *Polyhedron* **2007**, 26(1), 43–48.
- [186] J. Cheon, J. E. Gozum, G. S. Girolami, *Chemistry of Materials* **1997**, 9(8), 1847–1853.

- [187] M. Bochmann, I. Hawkins, L. M. Wilson, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1988**, 0(5), 344–345.
- [188] S. M. Tan, M. Pumera, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8, 3948–3957.
- [189] C. Gurnani, S. L. Hawken, A. L. Hector, R. Huang, M. Jura, W. Levason, J. Perkins, G. Reid, G. B. G. Stenning, *Dalton Transactions* **2018**, 47, 2628–2637.
- [190] T. G. Hibbert, M. F. Mahon, K. C. Molloy, L. S. Price, I. P. Parkin, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11(2), 469–473.
- [191] J. Leduc, J. I. Pacold, D. K. Shuh, C. L. Dong, S. Mathur, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2018**, 644(1), 12–18.
- [192] S. Poirier, L. Czympiel, N. Bélanger-Desmarais, S. Mathur, C. Reber, *Dalton Transactions* **2016**, 45(15), 6574–6581.
- [193] L. Jürgensen, M. Frank, M. Pyeon, L. Czympiel, S. Mathur, *Organometallics* **2017**, 36(12), 2331–2337.
- [194] O. Ojelere, D. Graf, T. Ludwig, N. Vogt, A. Klein, S. Mathur, *Dalton Transactions* **2018**, 47(19), 6842–6849.
- [195] L. Czympiel, J. M. Lekeu, C. Hegemann, S. Mathur, *Inorganica Chimica Acta* **2017**, 455, 197–203.
- [196] L. Czympiel, Dissertation, Universität zu Köln, **2014**.
- [197] L. Czympiel, M. Frank, A. Mettenbörger, S. M. Hühne, S. Mathur, *Comptes Rendus Chimie* **2018**, 21(10), 943–951.
- [198] A. Sasinska, J. Leduc, M. Frank, L. Czympiel, T. Fischer, S. H. Christiansen, S. Mathur, *Journal of Materials Research* **2018**, 33(24), 4241–4250.
- [199] M. E. Van Der Boom, D. Milstein, *Chemical Reviews* **2003**, 103(5), 1759–1792.
- [200] P. Comba, *Coordination Chemistry Reviews* **1993**, 123(1-2), 1–48.
- [201] R. Hübner, S. Weber, S. Strobel, B. Sarkar, S. Zális, W. Kaim, *Organometallics* **2011**, 30(6), 1414–1418.
- [202] D. W. Shaffer, G. Szigethy, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52(4), 2110–2118.
- [203] M. Hidai, Y. Mizobe, *Chemical Reviews* **1995**, 95(4), 1115–1133.
- [204] S. B. Harkins, J. C. Peters, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45(11), 4316–4318.
- [205] L. G. Ranis, K. Werellapatha, N. J. Pietrini, B. a. Bunker, S. N. Brown, *Inorganic Chemistry* **2014**, 53(19), 10203–10216.

- [206] L. Soobramoney, M. D. Bala, H. B. Friedrich, *Dalton Transactions* **2014**, 43(42), 15968–15978.
- [207] D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, D. H. Morgan, J. T. Dixon, *Organometallics* **2005**, 24(4), 552–556.
- [208] M. S. Papadopoulos, I. C. Pirmettis, M. Pelecanou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, C. I. Stassinopoulou, E. Chiotellis, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35(25), 7377–7383.
- [209] R. G. Pearson, *Science* **1966**, 151(3707), 172–177.
- [210] D. W. Meek, P. E. Nicpon, V. I. Meek, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92(18), 5351–5359.
- [211] A. A. Danopoulos, A. R. Wills, P. G. Edwards, *Polyhedron* **1990**, 9(19), 2413–2418.
- [212] F. Perron, K. F. Albizati, *Chemical Reviews* **1989**, 89(7), 1617–1661.
- [213] R. R. Holmes, S. Shafieezad, V. Chandrasekhar, A. C. Sau, J. M. Holmes, R. O. Day, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110(4), 1168–1174.
- [214] A. C. Sau, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorganic Chemistry* **1981**, 20(9), 3076–3081.
- [215] M. Friebe, A. Mahmood, H. Spies, R. Berger, B. Johannsen, A. Mohammed, M. Eisenhut, C. Bolzati, A. Davison, A. G. Jones, *Journal of Medicinal Chemistry* **2000**, 43(14), 2745–2752.
- [216] S. G. Mastrostamatis, M. S. Papadopoulos, I. C. Pirmettis, E. Paschali, A. D. Varvarigou, C. I. Stassinopoulou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Chiotellis, *Journal of Medicinal Chemistry* **1994**, 37(20), 3212–3218.
- [217] I. R. Baird, R. Mosi, M. Olsen, B. R. Cameron, S. P. Fricker, R. T. Skerlj, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359(9), 2736–2750.
- [218] I. Segal, A. Zablotskaya, T. Kniess, I. Shestakova, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2012**, 48(2), 296–300.
- [219] E. Boyland, R. Nery, *Journal of the Chemical Society* **1961**, (0), 679–683.
- [220] A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1984**, 508(1), 73–78.
- [221] A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1984**, 512(5), 177–180.
- [222] A. Zickgraf, E. Bra, M. Dra, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1998**, 54(1), 85–90.
- [223] D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Slawin, *Organometallics* **2006**, 25(15), 3605–3610.

- [224] M. Sun, C.-y. Hong, C.-y. Pan, *Journal of American Chemical Society* **2012**, (134), 20581–20584.
- [225] J. Harley-Mason, *Journal of the Chemical Society* **1947**, 74(8), 320–322.
- [226] S. J. Lee, J. H. Jung, J. Seo, I. Yoon, K.-m. Park, L. F. Lindoy, S. S. Lee, *Organic Letters* **2006**, 8(8), S1–S21.
- [227] S. M. Cheung, W. H. Chan, *Tetrahedron* **2006**, 62(35), 8379–8383.
- [228] A. Krief, M. Derock, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43(16), 3083–3086.
- [229] C. Santi, R. G. Jacob, B. Monti, L. Bagnoli, L. Sancineto, E. J. Lenardao, *Molecules* **2016**, 21(11), 1–17.
- [230] C. Sheu, C. S. Foote, C.-L. Gu, *Journal of Chemical Society* **1992**, 114(22), 3015–3021.
- [231] M. H. Goodrow, M. M. Olmstead, W. K. Musker, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* **1983**, 16(3), 299–302.
- [232] E. P. Levanova, A. I. Vilms, V. A. Bezborodov, I. A. Babenko, N. G. Sosnovskaya, N. V. Istomina, A. I. Albanov, N. V. Russavskaya, I. B. Rozentsveig, *Russian Journal of General Chemistry* **2017**, 87(3), 396–401.
- [233] A. Krief, M. Derock, D. Lacroix, *Synlett* **2005**, 1(18), 2832–2834.
- [234] C. Santi, S. Santoro, L. Testaferri, Marcello Tiecco, *Letter* **2008**, (10), 1471–1474.
- [235] R. Eisenberg, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255(7-8), 825–836.
- [236] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, *Nature Materials* **2012**, 11(1), 19–29.
- [237] M. Liu, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, 136(9), 2570–2575.
- [238] S. J. Lee, J. H. Jung, J. Seo, I. Yoon, K.-m. Park, L. F. Lindoy, S. S. Lee, *Organic Letters* **2006**, 8(8), 1641–1643.
- [239] C. O. Kienitz, C. Thöne, P. G. Jones, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35(13), 3990–3997.
- [240] R. Cargnelutti, A. Hagenbach, U. Abram, R. A. Burrow, E. S. Lang, *Polyhedron* **2015**, 96, 33–37.
- [241] E. Labisbala, J. Romero, M. L. D. J. A. Garcia-vazquez, A. Sousa, U. Russo, R. Pritchard, M. Rensond, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, Dalton Trans.* **1993**, 755–758.
- [242] W. W. Mont, A. Martens, S. Pohl, W. Saak, *Inorganic Chemistry* **1990**, 29(24), 4847–4848.

- [243] H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-irmer, F. T. Edelmann, U. Kilimann, K. Jacob, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, 437, 299–305.
- [244] W. Baratta, P. S. Pregosin, A. Bacchi, G. Pelizzi, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33(20), 4494–4501.
- [245] M. Sun, C.-y. Hong, C.-y. Pan, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, (134), 1–25.
- [246] A. Fotouhi, D. Auger, L. O'Neill, T. Cleaver, S. Walus, *Energies* **2017**, 10(12), 1937.
- [247] X. Zhang, H. Xie, C. S. Kim, K. Zaghbi, A. Mauger, C. M. Julien, *Materials Science and Engineering R: Reports* **2017**, 121, 1–29.
- [248] K. Patel, *Journal of Undergraduate Research* **2016**, 9, 39–42.
- [249] X. Meng, D. J. Comstock, T. T. Fister, J. W. Elam, *ACS Nano* **2014**, 8(10), 10963–10972.
- [250] F. Ye, M. Liu, X. Yan, J. Li, Z. Pan, H. Li, Y. Zhang, *Small* **2018**, 14(17), 1–7.
- [251] K. Han, J. Shen, C. M. Hayner, H. Ye, M. C. Kung, H. H. Kung, *Journal of Power Sources* **2014**, 251, 331–337.
- [252] Z. Li, S. Zhang, C. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, R. Tatara, K. Dokko, M. Watanabe, *Nanoscale* **2015**, 7(34), 14385–14392.
- [253] C. D. Chandler, G. D. Fallon, A. J. Koplick, B. O. West, *Australian Journal of Chemistry* **1987**, 40(8), 1427–39.
- [254] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, *Inorganic Chemistry* **1978**, 17(5), 1329–1332.
- [255] D. C. Bradley, H. Chisholm, M. W. Extine, *Inorganic Chemistry* **1977**, 16(7), 1791–1794.
- [256] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, C. E. Heath, M. B. Hursthouse, *Chemical Communications* **1969**, 21, 1261.
- [257] A. Haaland, K. Rypdal, H. V. Volden, R. A. Andersen, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, 914(5), 891–895.
- [258] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *Journal of the chemical society* **1960**, 3857–3861.
- [259] A. Delabie, M. Caymax, B. Groven, M. Heyne, K. Haesevoets, J. Meersschaut, T. Nuytten, H. Bender, T. Conard, P. Verdonck, S. Van Elshocht, S. De Gendt, M. Heyns, K. Barla, I. Radu, A. Thean, *Chem. Commun.* **2015**, 51(86), 15692–15695.
- [260] Z. Jin, S. Shin, D. H. Kwon, S. J. Han, Y. S. Min, *Nanoscale* **2014**, 6(23), 14453–14458.
- [261] L. K. Tan, B. Liu, J. H. Teng, S. Guo, H. Y. Low, K. P. Loh, *Nanoscale* **2014**, 6(18), 10584–10588.

- [262] D. K. Nandi, U. K. Sen, D. Choudhury, S. Mitra, S. K. Sarkar, *Electrochimica Acta* **2014**, 146, 706–713.
- [263] B. Groven, M. Heyne, A. Nalin Mehta, H. Bender, T. Nuytten, J. Meersschaut, T. Conard, P. Verdonck, S. Van Elshocht, W. Vandervorst, S. De Gendt, M. Heyns, I. Radu, M. Caymax, A. Delabie, *Chemistry of Materials* **2017**, 29(7), 2927–2938.
- [264] R. R. Kapre, E. Bothe, T. Weyhermüller, S. DeBeer George, K. Wieghardt, *Inorganic chemistry* **2007**, 46(14), 5642–50.
- [265] H. Huynh, T. Lügger, F. E. Hahn, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, (11), 3007–3009.
- [266] T. E. Burrow, R. H. Morris, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1993**, 49(9), 1591–1594.
- [267] S. C. Davies, D. L. Hughes, R. L. Richards, J. R. Sanders, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (5), 719–725.
- [268] E. López-Torres, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, 10(6), 724–727.
- [269] G. Bandoli, A. Dolmella, V. Peruzzo, G. Plazzogna, *Inorganic Chemica Acta* **1992**, 193, 185–190.
- [270] G. Bandoli, A. Dolmella, V. Peruzzo, G. Plazzogna, *Inorganic Chemica Acta* **1993**, 209, 231–234.
- [271] T. Perera, P. A. Marzilli, F. R. Fronczek, L. G. Marzilli, *Inorganic Chemistry* **2010**, 49(12), 5560–5572.
- [272] J. J. Zuckermann, „Applications of 119mSn Mossbauer Spectroscopy to the Study of Organotin Compounds J.“ in *Mössbauer Effect Methodology: Volume 3* (Hrsg.: I. J. Gruverman), New York, **1967**, Kapitel Proceeding, S. 22–106.
- [273] A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Zschunke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1983**, 502(7), 158–164.
- [274] B. E. Warren, *Physical Review* **1941**, 59(9), 693–698.
- [275] K. Ufer, H. Stanjek, G. Roth, R. Dohrmann, R. Kleeberg, S. Kaufhold, *Clays and Clay Minerals* **2008**, 56(2), 272–282.
- [276] J. M. Skelton, L. A. Burton, F. Oba, A. Walsh, *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121(12), 6446–6454.
- [277] L. A. Burton, D. Colombara, R. D. Abellon, F. C. Grozema, L. M. Peter, T. J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, *Chemistry of Materials* **2013**, 25(24), 4908–4916.
- [278] D. Mootz, H. Puhl, *Acta Crystallographica* **1967**, 23(3), 471–476.

- [279] L. A. Burton, A. Walsh, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116(45), 24262–24267.
- [280] A. K. Deb, V. Kumar, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2017**, 254(2), 2–8.
- [281] N. K. Reddy, M. Devika, E. S. Gopal, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2015**, 40(6), 359–398.
- [282] M. Filso, E. Eikeland, J. Zhang, S. R. Madsen, B. B. Iversen, *Dalton Transactions* **2016**, 45(9), 3798–3805.
- [283] G. Xing, Y. Li, X. Fan, L. Zhang, W. Zheng, D. J. Singh, *Journal of Applied Physics* **2017**, 121(22).
- [284] J. Kim, J. Kim, S. Yoon, J.-y. Kang, C.-w. Jeon, W. Jo, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 3523–3532.
- [285] Y. Fan, G. Hao, S. Luo, X. Qi, H. Li, L. Ren, J. Zhong, *AIP Advances* **2016**, 4(057105), 1–6.
- [286] D. M. Sim, M. Kim, S. Yim, M.-j. Choi, J. Choi, S. Yoo, S. I. M. E. T. Al, *ACS Nano* **2015**, 9(12), 12115–12123.
- [287] J. Kibsgaard, Z. Chen, B. N. Reinecke, T. F. Jaramillo, *nature materials* **2012**, 11, 963–969.
- [288] H. Tan, Y. Fan, Y. Zhou, Q. Chen, W. Xu, J. H. Warner, *ACS Nano* **2016**, 10(8), 7866–7873.
- [289] C. S. Rout, P. D. Joshi, R. V. Kashid, D. S. Joag, M. A. More, A. J. Simbeck, M. Washington, S. K. Nayak, D. J. Late, *Scientific Reports* **2013**, 3, 1–8.
- [290] F. M. Pesci, M. S. Sokolikova, C. Grotta, P. C. Sherrell, F. Reale, K. Sharda, N. Ni, P. Palczynski, C. Mattevi, *ACS Catalysis* **2017**, 7, 4990–4998.
- [291] L. Guo, Z. Yang, K. Marcus, Z. Li, B. Luo, L. Zhou, X. Wang, Y. Du, Y. Yang, *Energy and Environmental Science* **2018**, 11(1), 106–114.
- [292] D. Merki, X. Hu, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4(10), 3878–3888.
- [293] V. Pore, M. Ritala, M. Leskelä, *Chemical Vapor Deposition* **2007**, 13(4), 163–168.
- [294] K. Kanehori, Y. Ito, F. Kirino, K. Miyauchi, T. Kudo, *Solid State Ionics* **1986**, 18 & 19(PART 2), 818–822.
- [295] M. Koizumi, M. Miyazaki, *Journal of Materials Research* **1990**, 5(12), 2894–2901.
- [296] S. Kikkawa, R. Shimanouchi-Futagami, M. Koizumi, *Applied Physics A Solids and Surfaces* **1989**, 49(1), 105–109.
- [297] X. Tang, D. Li, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112(14), 5405–5409.

- [298] M. Imran, A. Mix, B. Neumann, H. G. Stammer, U. Monkowius, P. Gründlinger, N. W. Mitzel, *Dalton Transactions* **2015**, 44(3), 924–937.
- [299] B. Wrackmeyer, *Application of ^{207}Pb NMR parameters*, Bd. 47, **2002**, S. 1–37.
- [300] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *^{207}Pb -NMR Parameters*, Bd. 22, **1990**, S. 249–306.
- [301] N. S. Sisombath, F. Jalilehvand, *Chemical Research in Toxicology* **2015**, 28(12), 2313–2324.
- [302] G. G. Briand, A. D. Smith, G. Schatte, A. J. Rossini, R. W. Schurko, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46(21), 8625–8637.
- [303] S. G. Curto, M. A. Esteruelas, M. Olivan, E. Onate, A. Velez, *Organometallics* **2017**, 36(1), 114–128.
- [304] A. Abo-Amer, M. S. McCready, F. Zhang, R. J. Puddephatt, *Canadian Journal of Chemistry* **2012**, 90(1), 46–54.
- [305] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, S. J. Miles, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1977**, (20), 2009–2015.
- [306] L. Czypiel, J. M. Lekeu, C. Hegemann, S. Mathur, *Inorganica Chimica Acta* **2017**, 455, 197–203.
- [307] E. Dornsiepen, S. Dehnen, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, 2019(39–40), 4306–4312.
- [308] A. A. Someșan, I. Barbul, S. M. Vieriu, R. A. Varga, C. Silvestru, *Dalton Transactions* **2019**, 48(19), 6527–6538.
- [309] V. K. Choudhary, A. K. Bhatt, D. Dash, N. Sharma, *Applied Organometallic Chemistry* **2020**, (September 2019), 1–18.
- [310] L. Xiao, H. Shen, R. Von Hagen, J. Pan, L. Belkoura, S. Mathur, *Chemical Communications* **2010**, 46(35), 6509–6511.
- [311] T. Lehnen, J. Schläfer, S. Mathur, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2014**, 640(5), 819–825.
- [312] S. M. Siribbal, J. Schläfer, S. Ilyas, Z. Hu, K. Uvdal, M. Valldor, S. Mathur, *Crystal Growth and Design* **2018**, 18(2), 633–641.
- [313] T. Lehnen, D. Zopes, S. Mathur, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22(34), 17732–17736.
- [314] M. Cruz, J. Morales, J. P. Espinos, J. Sanz, *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, 175(2), 359–365.

- [315] R. Godoy-Rosas, S. Barraza-Félix, R. Ramírez-Bon, R. Ochoa-Landin, H. A. Pineda-León, M. Flores-Acosta, S. G. Ruvalcaba-Manzo, M. C. Acosta-Enriquez, S. J. Castillo, *Chalcogenide Letters* **2017**, 14(9), 365–371.
- [316] T. J. Whittles, L. A. Burton, J. M. Skelton, A. Walsh, T. D. Veal, V. R. Dhanak, *Chemistry of Materials* **2016**, 28(11), 3718–3726.
- [317] M. Mirzaee, A. Dolati, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2015**, 75(3), 582–592.
- [318] B. H. Baby, D. Bharathi Mohan, *Solar Energy* **2019**, 189, 207–218.
- [319] L. Guerrini, R. A. Alvarez-Puebla, N. Pazos-Perez, *Materials* **2018**, 11(7), 1–28.
- [320] R. A. Sperling, W. J. Parak, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2010**, 368(1915), 1333–1383.
- [321] M. Planellas, R. Pleixats, A. Shafir, *Advanced Synthesis and Catalysis* **2012**, 354(4), 651–662.
- [322] F. Yu, Y. Chen, X. Liang, J. Xu, C. Lee, Q. Liang, P. Tao, T. Deng, *Progress in Natural Science: Materials International* **2017**, 27(5), 531–542.
- [323] S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie*, Verlag Lehmanns, Berlin, **2006**.
- [324] STOE X-RED32, „Data Reducing Program“, **2002**.
- [325] STOE X-SHAPE, „Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction“, **1999**.
- [326] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. Howard, H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, 42(2), 339–341.
- [327] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *Journal of Applied Crystallography* **1993**, 26(pt 3), 343–350.
- [328] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Journal of Applied Crystallography* **2011**, 44(6), 1281–1284.
- [329] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **2007**, 64(1), 112–122.
- [330] H. H. Putz, K. Brandenburg, *Diamond 4.6.0*, GbR Kreuzherrenstr. 102 D-53227 Bonn Germany, **2018**.
- [331] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nature Methods* **2012**, 9(7), 671–675.
- [332] Stoe & Ci GmbH, *STOE Win XPOW*, Stoe & Ci GmbH, Darmstadt, Germany, **2010**.
- [333] OriginLab Corporation, *Origin 2018*, Northampton, MA, USA, **2018**.
- [334] N. Fairely, *CasaXPS Manual 2.3.15 Rev 1.3*, **2009**, S. 1–177.

- [335] N. Fairely, *CasaXPS Manual 2.3.15 Rev 1.2 Introduction to XPS and AES*, **2009**, S. 1–177.
- [336] N. Fairley, *CasaXPS Manual 2.3.15 Rev 1.0 CasaXPS Processing Software for XPS Spectra*, **2009**, S. 342.
- [337] D. L. Klayman, T. S. Griffin, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 2(1), 197–199.
- [338] C. D. Schaeffer, L. K. Myers, S. M. Coley, J. C. Otter, C. H. Yoder, *Journal of Chemical Education* **1990**, 67(4), 347–349.
- [339] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rividre, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions* **1977**, (20), 2004–2009.
- [340] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine, B. R. Stults, *Journal of the American Ceramic Society* **1975**, 89(15), 4477–4485.

9 Anhang

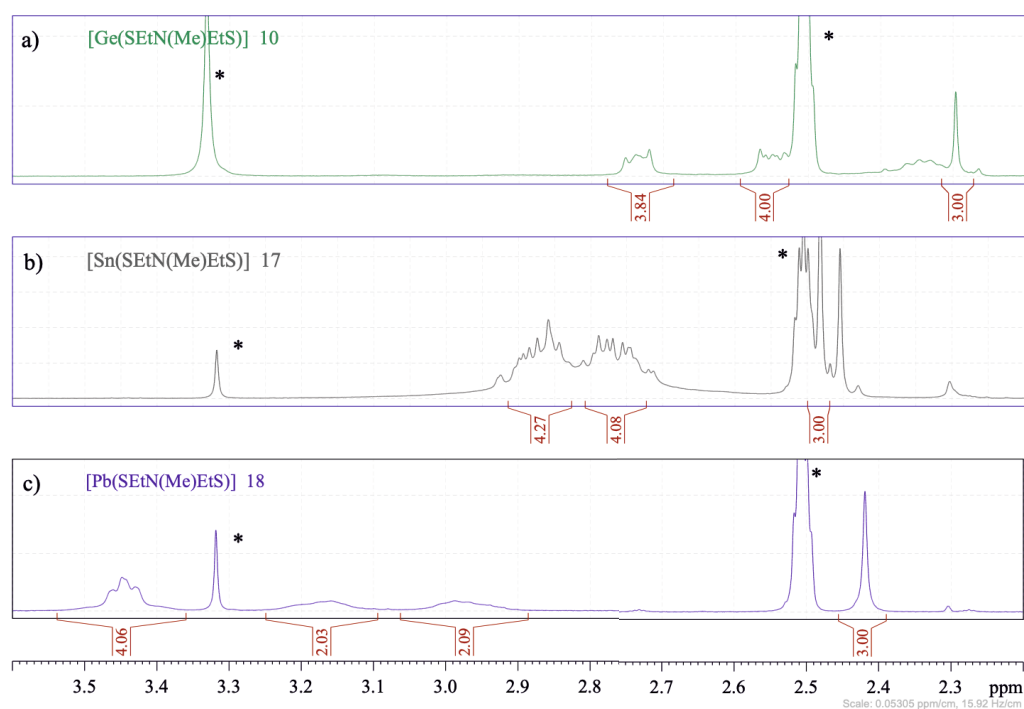


Abbildung 9.1: Protonenspektren (300 MHz, RT, CDCl_3 , DMSO-d_6) von den Komplexen **10**, **17** und **18** (die mit * gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel).

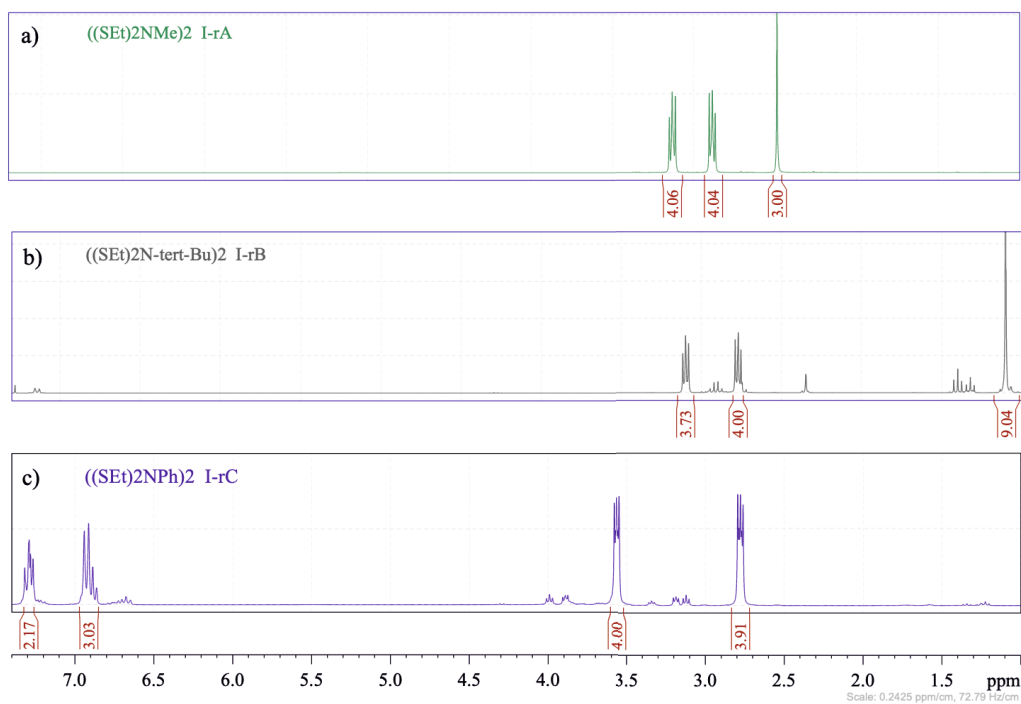


Abbildung 9.2: Protonenspektren (300 MHz, RT, CDCl_3) von a) **I-rA** $((\text{SEt})_2\text{NMe})_2$, b) **I-rB** $((\text{SEt})_2\text{N}^t\text{Bu})_2$ und **I-rC** $((\text{SEt})_2\text{NPh})_2$.

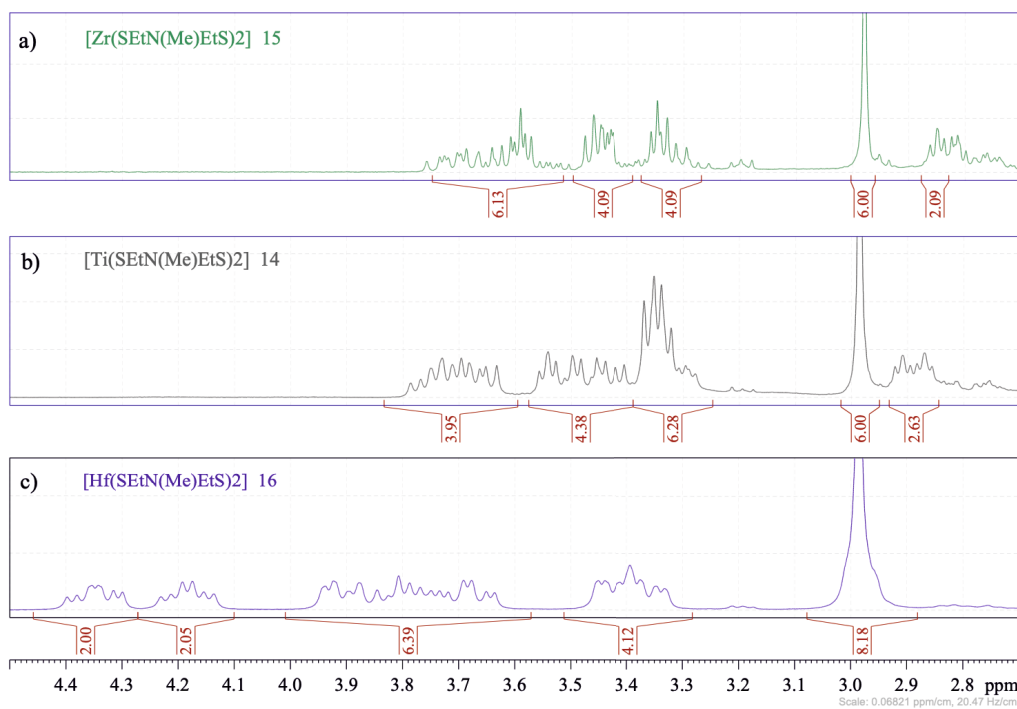


Abbildung 9.3: Protonenspektren (300 MHz, RT, CDCl_3) von a) $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 14, b) $[\text{Zr}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 15, c) $[\text{Hf}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ 16.

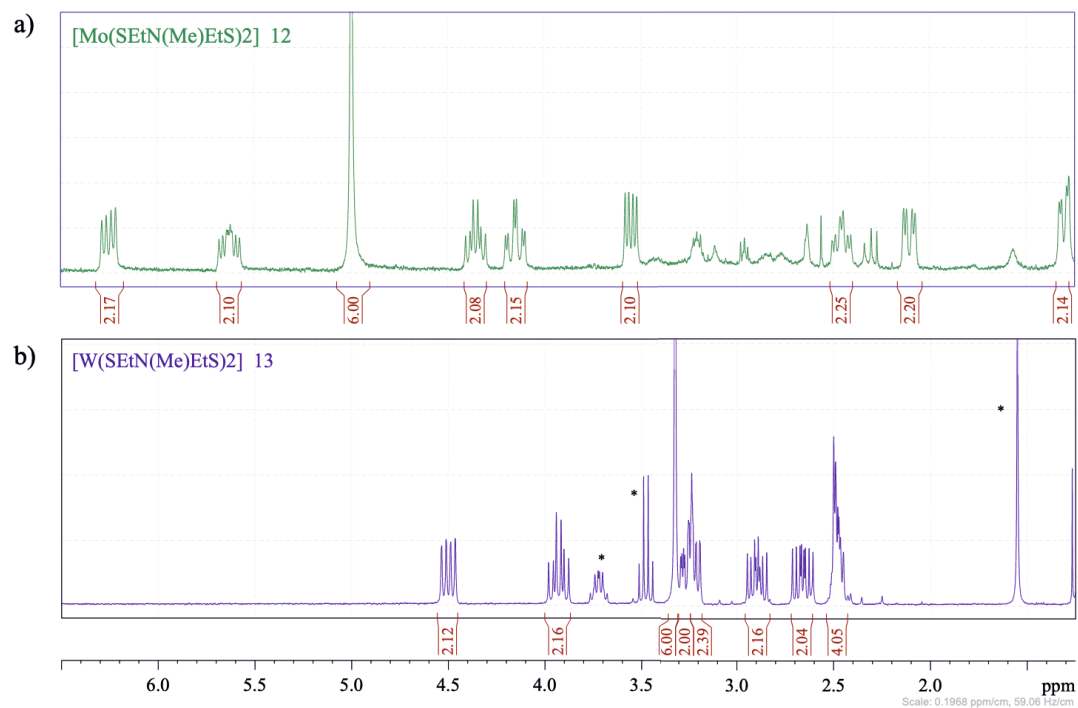


Abbildung 9.4: Protonenspektren (300 MHz, RT, CDCl_3) von a) $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12** und b) $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13** (mit * gekennzeichnetes Signal ist eine Lösungsmittelverunreinigung).

Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [(SeEtN(Me)EtSe)₂] II-rA

Tabelle 9.1: Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von [(SeEtN(Me)EtSe)₂] II-rA.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ Se ₄
Molmasse	486,13 g/mol
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Moniklin
Raumgruppe	P 21/n
Gitterkonstanten	a = 5,0926(5) Å, b = 13,4621(9) Å, c = 11,6520(10) Å, α = 90°, β = 93,355(7)°, γ = 90°
Zellvolumen	797,46(12) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten Z	2
berechnete Dichte	2,025 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	9,181 mm ⁻¹
F(000)	464
gemessener θ-Bereich	2,314 bis 24,999°
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 5, -16 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 13
gemessene Reflexe	9874
Symmetrie unabhängige Reflexe	1393
Completeness to Theta = 25,242°	97,3 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und Min. Transmission	0,3896 und 0,1900
Daten / Restraints / Parameter	1393 / 0 / 74
Goodness of Fit on F²	1,026
R_{int}	0,1182
entgültige R-Werte [I > σ(I)]	R1 = 0,0271, wR2 = 0,0513
R-Werte (alle D_{tate})	R1 = 0,0350, wR2 = 0,0541
Rasterelektronendichte	0,409 und -0,643 e/Å ⁻³

Tabelle 9.2: Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($\text{rA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{SeEtN}(\text{Me})\text{EtSe})_2]$ **II-rA**.

Atome	x	y	z	U_{eq}
Se(1)	8721(1)	1506(1)	5914(1)	55(1)
Se(2)	10839(1)	2529(1)	4668(1)	68(1)
N(1)	8751(5)	-139(2)	7651(2)	47(1)
C(2)	10172(7)	961(2)	2993(3)	54(1)
C(1)	12285(7)	1544(3)	3646(3)	61(1)
C(4)	10737(7)	610(2)	7962(3)	57(1)
C(5)	7557(8)	-509(3)	8682(3)	64(1)
C(3)	11755(7)	1131(3)	6938(3)	58(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tabelle 9.3: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[(\text{SeEtN}(\text{Me})\text{EtSe})_2]$ **II-rA**.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Se(1)	61(1)	56(1)	48(1)	1(1)	10(1)	-2(1)
Se(2)	111(1)	38(1)	55(1)	-1(1)	19(1)	-9(1)
N(1)	60(2)	42(1)	40(1)	3(1)	8(1)	2(1)
C(2)	61(2)	49(2)	52(2)	-4(1)	6(2)	2(2)
C(1)	70(2)	61(2)	51(2)	-3(2)	15(2)	-7(2)
C(4)	70(2)	54(2)	46(2)	-4(1)	-3(2)	-1(2)
C(5)	77(2)	66(2)	49(2)	6(2)	20(2)	3(2)
C(3)	60(2)	55(2)	58(2)	-1(2)	-1(2)	-10(2)

Tabelle 9.4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] mit Standartabweichungen von [((SeEtN(Me)EtSe)₂)] **II-rA**.

Se(1)-C(3)	1,963(3)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107,9
Se(1)-Se(2)	2,3129(5)	N(1)-C(4)-C(3)	113,1(2)
Se(2)-C(1)	1,954(3)	N(1)-C(4)-H(4A)	109,0
N(1)-C(4)	1,459(4)	C(3)-C(4)-H(4A)	109,0
N(1)-C(2)#1	1,462(4)	N(1)-C(4)-H(4B)	109,0
N(1)-C(5)	1,466(4)	C(3)-C(4)-H(4B)	109,0
C(2)-N(1)#1	1,462(4)	H(4A)-C(4)-H(4B)	107,8
C(2)-C(1)	1,503(5)	N(1)-C(5)-H(5A)	109,5
C(2)-H(2A)	0,9700	N(1)-C(5)-H(5B)	109,5
C(2)-H(2B)	0,9700	H(5A)-C(5)-H(5B)	109,5
C(1)-H(1A)	0,9700	N(1)-C(5)-H(5C)	109,5
C(1)-H(1B)	0,9700	H(5A)-C(5)-H(5C)	109,5
C(4)-C(3)	1,502(4)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109,5
C(4)-H(4A)	0,9700	C(4)-C(3)-Se(1)	107,9(2)
C(4)-H(4B)	0,9700	C(4)-C(3)-H(3A)	110,1
C(5)-H(5A)	0,9600	Se(1)-C(3)-H(3A)	110,1
C(5)-H(5B)	0,9600	C(4)-C(3)-H(3B)	110,1
C(5)-H(5C)	0,9600	Se(1)-C(3)-H(3B)	110,1
C(3)-H(3A)	0,9700	H(3A)-C(3)-H(3B)	108,4
C(3)-H(3B)	0,9700		
C(3)-Se(1)-Se(2)	98,94(10)		
C(1)-Se(2)-Se(1)	100,66(10)		
C(4)-N(1)-C(2)#1	112,0(3)		
C(4)-N(1)-C(5)	110,3(2)		
C(2)#1-N(1)-C(5)	110,5(2)		
N(1)#1-C(2)-C(1)	112,1(3)		
N(1)#1-C(2)-H(2A)	109,2		
C(1)-C(2)-H(2A)	109,2		
N(1)#1-C(2)-H(2B)	109,2		
C(1)-C(2)-H(2B)	109,2		
H(2A)-C(2)-H(2B)	107,9		
C(2)-C(1)-Se(2)	112,2(2)		
C(2)-C(1)-H(1A)	109,2		
Se(2)-C(1)-H(1A)	109,2		
C(2)-C(1)-H(1B)	109,2		
Se(2)-C(1)-H(1B)	109,2		

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Positionen: #1 -x+2,-y,-z+1

Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Sn(SEtN(Me)EtS)₂] 11

Tabelle 9.5: Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von [Sn(SEtN(Me)EtS)₂] **II-rA**.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ S ₄ Sn
Molmasse	417,22 g/mol
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Gitterkonstanten	a = 7,9745(7) Å, b = 9,8264(9) Å, c = 1.1097(9) Å, $\alpha = 82,131(7)^\circ$, $\beta = 84,825(7)^\circ$, $\gamma = 66,446(7)^\circ$
Zellvolumen	789,91(13) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten Z	2
berechnete Dichte	1,754 Mg/m ³
F(000)	420
gemessener θ-Bereich	1,852 bis 29,217°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
gemessene Reflexe	11485
Symmetrie unabhängige Reflexe	4238
Completeness to Theta = 25,242°	100,0 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und Min. Transmission	0,8476 und 0,6604
Daten / Restraints / Parameter	4238 / 0 / 157
Goodness of Fit on F²	1,043
R_{int}	0,0986
entgültige R-Werte [I > σ(I)]	R1 = 0,0484, wR2 = 0,1161
R-Werte (alle D_{tate})	R1 = 0,0856, wR2 = 0,1431
Rasterelektronendichte	1,248 und -1,353 e/Å ⁻³

Tabelle 9.6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($\text{rA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11**.

Atome	x	y	z	U_{eq}
Sn(1)	5787(1)	2285(1)	7439(1)	36(1)
S(1)	3717(2)	1227(2)	6797(2)	52(1)
S(2)	6367(3)	1521(2)	9602(2)	51(1)
S(3)	7036(3)	2557(2)	5381(2)	53(1)
S(4)	3092(2)	4562(2)	7843(2)	54(1)
N(1)	7879(7)	-431(6)	7448(5)	43(1)
N(2)	7308(7)	4061(6)	7615(5)	42(1)
C(1)	5206(11)	-699(9)	6677(8)	61(2)
C(2)	7227(11)	-1002(9)	6512(7)	58(2)
C(3)	7937(10)	-424(9)	9671(7)	54(2)
C(4)	7693(10)	-1205(8)	8658(6)	49(2)
C(5)	9799(9)	-633(9)	7166(8)	62(2)
C(6)	8439(10)	3602(10)	5507(7)	59(2)
C(7)	7575(11)	4739(9)	6380(7)	56(2)
C(8)	6052(9)	5191(7)	8377(7)	45(2)
C(9)	4102(10)	5887(8)	7950(7)	49(2)
C(10)	9074(9)	3323(9)	8218(8)	59(2)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tabelle 9.7: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **11**.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sn(1)	34(1)	37(1)	36(1)	-6(1)	-1(1)	-14(1)
S(1)	43(1)	58(1)	62(1)	-17(1)	-5(1)	-23(1)
S(2)	74(1)	51(1)	34(1)	-5(1)	-1(1)	-30(1)
S(3)	68(1)	57(1)	38(1)	-7(1)	4(1)	-28(1)
S(4)	34(1)	47(1)	80(1)	-15(1)	3(1)	-13(1)
N(1)	38(2)	43(3)	46(3)	-7(2)	2(2)	-11(2)
N(2)	33(2)	43(3)	46(3)	0(2)	0(2)	-15(2)
C(1)	78(5)	51(4)	67(5)	-14(4)	-18(4)	-35(4)
C(2)	75(5)	50(4)	51(4)	-15(3)	-1(4)	-24(4)
C(3)	51(4)	62(5)	50(4)	9(3)	-17(3)	-25(3)
C(4)	56(4)	38(3)	52(4)	2(3)	-9(3)	-18(3)
C(5)	38(3)	61(5)	74(6)	-2(4)	3(3)	-7(3)
C(6)	56(4)	73(5)	46(4)	-2(4)	13(3)	-29(4)
C(7)	71(5)	49(4)	56(4)	-1(3)	2(4)	-34(4)
C(8)	50(3)	39(3)	51(4)	-11(3)	-7(3)	-18(3)
C(9)	53(4)	38(3)	57(4)	-12(3)	-3(3)	-17(3)
C(10)	36(3)	59(5)	80(6)	-6(4)	-11(3)	-17(3)

Tabelle 9.8: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] mit Standartabweichungen von [Sn(SETN(Me)EtS)₂] **11**.

Sn(1)-S(3)	2,4342(19)	C(8)-H(8B)	0,9700
Sn(1)-S(2)	2,4457(18)	C(9)-H(9A)	0,9700
Sn(1)-S(4)	2,4668(18)	C(9)-H(9B)	0,9700
Sn(1)-S(1)	2,4700(17)	C(10)-H(10A)	0,9600
Sn(1)-N(1)	2,519(5)	C(10)-H(10B)	0,9600
Sn(1)-N(2)	2,526(5)	C(10)-H(10C)	0,9600
S(1)-C(1)	1,804(8)		
S(2)-C(3)	1,814(8)	S(3)-Sn(1)-S(2)	147,85(7)
S(3)-C(6)	1,820(8)	S(3)-Sn(1)-S(4)	110,54(7)
S(4)-C(9)	1,804(7)	S(2)-Sn(1)-S(4)	92,80(7)
N(1)-C(2)	1,469(9)	S(3)-Sn(1)-S(1)	92,92(7)
N(1)-C(5)	1,473(8)	S(2)-Sn(1)-S(1)	109,84(7)
N(1)-C(4)	1,477(9)	S(4)-Sn(1)-S(1)	88,99(6)
N(2)-C(8)	1,473(8)	S(3)-Sn(1)-N(1)	84,99(14)
N(2)-C(10)	1,476(8)	S(2)-Sn(1)-N(1)	77,95(14)
N(2)-C(7)	1,477(9)	S(4)-Sn(1)-N(1)	160,74(13)
C(1)-C(2)	1,515(11)	S(1)-Sn(1)-N(1)	78,59(13)
C(1)-H(1A)	0,9700	S(3)-Sn(1)-N(2)	77,97(14)
C(1)-H(1B)	0,9700	S(2)-Sn(1)-N(2)	85,33(13)
C(2)-H(2A)	0,9700	S(4)-Sn(1)-N(2)	79,36(12)
C(2)-H(2B)	0,9700	S(1)-Sn(1)-N(2)	161,43(13)
C(3)-C(4)	1,513(10)	N(1)-Sn(1)-N(2)	116,12(17)
C(3)-H(3A)	0,9700	C(1)-S(1)-Sn(1)	103,0(2)
C(3)-H(3B)	0,9700	C(3)-S(2)-Sn(1)	104,4(2)
C(4)-H(4A)	0,9700	C(6)-S(3)-Sn(1)	103,9(3)
C(4)-H(4B)	0,9700	C(9)-S(4)-Sn(1)	102,5(2)
C(5)-H(5A)	0,9600	C(2)-N(1)-C(5)	110,0(6)
C(5)-H(5B)	0,9600	C(2)-N(1)-C(4)	110,1(6)
C(5)-H(5C)	0,9600	C(5)-N(1)-C(4)	110,6(6)
C(6)-C(7)	1,492(11)	C(2)-N(1)-Sn(1)	106,0(4)
C(6)-H(6A)	0,9700	C(5)-N(1)-Sn(1)	111,9(4)
C(6)-H(6B)	0,9700	C(4)-N(1)-Sn(1)	108,1(4)
C(7)-H(7A)	0,9700	C(8)-N(2)-C(10)	107,9(6)
C(7)-H(7B)	0,9700	C(8)-N(2)-C(7)	111,5(6)
C(8)-C(9)	1,519(9)	C(10)-N(2)-C(7)	110,2(6)
C(8)-H(8A)	0,9700	C(8)-N(2)-Sn(1)	106,2(4)

Tabelle 9.9: Weiterführung Tabelle 9.8.

C(10)-N(2)-Sn(1)	112,7(4)	N(2)-C(7)-C(6)	112,4(6)
C(7)-N(2)-Sn(1)	108,3(4)	N(2)-C(7)-H(7A)	109,1
C(2)-C(1)-S(1)	115,0(5)	C(6)-C(7)-H(7A)	109,1
C(2)-C(1)-H(1A)	108,5	N(2)-C(7)-H(7B)	109,1
S(1)-C(1)-H(1A)	108,5	C(6)-C(7)-H(7B)	109,1
C(2)-C(1)-H(1B)	108,5	H(7A)-C(7)-H(7B)	107,9
S(1)-C(1)-H(1B)	108,5	N(2)-C(8)-C(9)	113,2(5)
H(1A)-C(1)-H(1B)	107,5	N(2)-C(8)-H(8A)	108,9
N(1)-C(2)-C(1)	112,9(6)	C(9)-C(8)-H(8A)	108,9
N(1)-C(2)-H(2A)	109,0	N(2)-C(8)-H(8B)	108,9
C(1)-C(2)-H(2A)	109,0	C(9)-C(8)-H(8B)	108,9
N(1)-C(2)-H(2B)	109,0	H(8A)-C(8)-H(8B)	107,7
C(1)-C(2)-H(2B)	109,0	C(8)-C(9)-S(4)	114,4(5)
H(2A)-C(2)-H(2B)	107,8	C(8)-C(9)-H(9A)	108,7
C(4)-C(3)-S(2)	112,7(5)	S(4)-C(9)-H(9A)	108,7
C(4)-C(3)-H(3A)	109,1	C(8)-C(9)-H(9B)	108,7
S(2)-C(3)-H(3A)	109,1	S(4)-C(9)-H(9B)	108,7
C(4)-C(3)-H(3B)	109,1	H(9A)-C(9)-H(9B)	107,6
S(2)-C(3)-H(3B)	109,1	N(2)-C(10)-H(10A)	109,5
H(3A)-C(3)-H(3B)	107,8	N(2)-C(10)-H(10B)	109,5
N(1)-C(4)-C(3)	111,8(6)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109,5
N(1)-C(4)-H(4A)	109,3	N(2)-C(10)-H(10C)	109,5
C(3)-C(4)-H(4A)	109,3	H(10A)-C(10)-H(10C)	109,5
N(1)-C(4)-H(4B)	109,3	H(10B)-C(10)-H(10C)	109,5
C(3)-C(4)-H(4B)	109,3		
H(4A)-C(4)-H(4B)	107,9		
N(1)-C(5)-H(5A)	109,5		
N(1)-C(5)-H(5B)	109,5		
H(5A)-C(5)-H(5B)	109,5		
N(1)-C(5)-H(5C)	109,5		
H(5A)-C(5)-H(5C)	109,5		
H(5B)-C(5)-H(5C)	109,5		
C(7)-C(6)-S(3)	111,1(5)		
C(7)-C(6)-H(6A)	109,4		
S(3)-C(6)-H(6A)	109,4		
C(7)-C(6)-H(6B)	109,4		
S(3)-C(6)-H(6B)	109,4		
H(6A)-C(6)-H(6B)	108,0		

Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Mo(SEtN(Me)EtS)₂] 12

Tabelle 9.10: Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von [Mo(SEtN(Me)EtS)₂] 12.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ S ₄ Mo
Molmasse	394,47 g/mol
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Gitterkonstanten	a = 7,8304(8) Å, b = 9,6150(10) Å, c = 11,1342(12) Å, α = 82,605(8)°, β = 84,863(9)°, γ = 66,572(8)°
Zellvolumen	762,10(15) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten Z	2
berechnete Dichte	1,719 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,390 mm ⁻¹
F(000)	404
gemessener θ-Bereich	1,846 bis 25,996°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
gemessene Reflexe	6632
Symmetrie unabhängige Reflexe	2943
Completeness to Theta = 25,242°	98,6 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,0011(7)
Daten / Restraints / Parameter	2943 / 0 / 155
Goodness of Fit on F²	0,810
R_{int}	0,1155
entgültige R-Werte [I > σ(I)]	R1 = 0,0479, wR2 = 0,0889
R-Werte (alle D_{tate})	R1 = 0,01189, wR2 = 0,1083
Rasterelektronendichte	0,760 und -0,917 e/Å ⁻³

Tabelle 9.11: Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($\text{rA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12**.

Atome	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	9215(1)	2754(1)	2622(1)	21(1)
S(3)	8868(3)	3331(2)	492(2)	29(1)
S(1)	7916(3)	2594(2)	4612(2)	29(1)
S(2)	11745(3)	559(2)	2376(2)	28(1)
S(4)	11053(3)	3862(2)	3192(2)	29(1)
N(1)	7706(9)	1060(7)	2456(5)	22(2)
N(2)	7073(9)	5361(7)	2494(5)	24(2)
C(3)	8878(11)	-77(10)	1657(7)	27(2)
C(5)	5818(11)	1838(10)	1937(8)	33(2)
C(6)	7305(12)	5300(9)	265(6)	31(2)
C(7)	7333(12)	6172(9)	1300(6)	28(2)
C(4)	10878(11)	-824(9)	2017(7)	26(2)
C(2)	7490(13)	290(9)	3678(7)	30(2)
C(10)	5123(10)	5544(10)	2665(7)	32(2)
C(1)	6565(11)	1452(9)	4570(6)	28(2)
C(8)	7514(12)	6075(10)	3444(7)	31(2)
C(9)	9505(14)	5851(10)	3464(8)	39(2)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tabelle 9.12: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **12**.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mo(1)	22(1)	19(1)	22(1)	-3(1)	1(1)	-7(1)
S(3)	39(1)	29(1)	23(1)	-4(1)	1(1)	-16(1)
S(1)	36(1)	30(1)	23(1)	-4(1)	3(1)	-13(1)
S(2)	20(1)	24(1)	38(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
S(4)	30(1)	30(1)	33(1)	-8(1)	-2(1)	-16(1)
N(1)	22(4)	20(4)	24(3)	-4(3)	7(3)	-10(3)
N(2)	21(4)	20(4)	31(3)	-4(3)	0(3)	-6(3)
C(3)	30(5)	27(5)	28(4)	-5(3)	2(4)	-15(4)
C(5)	14(4)	28(5)	48(5)	0(4)	-3(4)	0(4)
C(6)	41(5)	29(5)	23(4)	-1(3)	-1(4)	-15(4)
C(7)	32(5)	18(4)	32(4)	5(3)	-1(4)	-10(4)
C(4)	23(5)	10(4)	39(4)	-7(3)	3(4)	1(4)
C(2)	42(5)	25(5)	35(4)	2(3)	7(4)	-27(4)
C(10)	10(4)	26(5)	43(5)	-8(4)	4(4)	13(4)
C(1)	25(5)	26(5)	24(4)	-2(3)	9(3)	-4(4)
C(8)	38(6)	20(5)	33(4)	-10(3)	0(4)	-5(4)
C(9)	56(7)	33(5)	41(5)	3(4)	-15(5)	-32(5)

Tabelle 9.13: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] mit Standartabweichungen von [Mo(SEtN(Me)EtS)₂] **12**.

Mo(1)-S(4)	2,272(2)	S(4)-Mo(1)-S(2)	90,81(8)
Mo(1)-S(2)	2,276(2)	S(4)-Mo(1)-S(1)	92,37(8)
Mo(1)-S(1)	2,367(2)	S(2)-Mo(1)-S(1)	108,86(8)
Mo(1)-S(3)	2,3794(19)	S(4)-Mo(1)-S(3)	108,37(8)
Mo(1)-N(2)	2,392(6)	S(2)-Mo(1)-S(3)	91,96(8)
Mo(1)-N(1)	2,395(6)	S(1)-Mo(1)-S(3)	150,54(8)
S(3)-C(6)	1,798(8)	S(4)-Mo(1)-N(2)	79,82(16)
S(1)-C(1)	1,809(9)	S(2)-Mo(1)-N(2)	163,69(16)
S(2)-C(4)	1,814(8)	S(1)-Mo(1)-N(2)	85,02(16)
S(4)-C(9)	1,859(10)	S(3)-Mo(1)-N(2)	78,58(15)
N(1)-C(3)	1,461(10)	S(4)-Mo(1)-N(1)	164,19(14)
N(1)-C(5)	1,497(9)	S(2)-Mo(1)-N(1)	79,84(16)
N(1)-C(2)	1,493(9)	S(1)-Mo(1)-N(1)	78,84(15)
N(2)-C(10)	1,463(10)	S(3)-Mo(1)-N(1)	84,84(15)
N(2)-C(8)	1,466(10)	N(2)-Mo(1)-N(1)	112,1(2)
N(2)-C(7)	1,493(9)	C(6)-S(3)-Mo(1)	106,0(2)
C(3)-C(4)	1,508(11)	C(1)-S(1)-Mo(1)	105,4(2)
C(3)-H(3A)	0,9700	C(4)-S(2)-Mo(1)	106,8(3)
C(3)-H(3B)	0,9700	C(9)-S(4)-Mo(1)	107,0(3)
C(5)-H(5A)	0,9600	C(3)-N(1)-C(5)	108,1(6)
C(5)-H(5B)	0,9600	C(3)-N(1)-C(2)	109,7(6)
C(2)-C(1)	1,508(11)	C(5)-N(1)-C(2)	108,0(6)
C(2)-H(2A)	0,9700	C(3)-N(1)-Mo(1)	107,8(5)
C(2)-H(2B)	0,9700	C(5)-N(1)-Mo(1)	113,5(5)
C(10)-H(10A)	0,9600	C(2)-N(1)-Mo(1)	109,6(4)
C(10)-H(10B)	0,9600	C(10)-N(2)-C(8)	108,9(6)
C(10)-H(10C)	0,9600	C(10)-N(2)-C(7)	109,0(6)
C(1)-H(1A)	0,9700	C(8)-N(2)-C(7)	107,9(6)
C(1)-H(1B)	0,9700	C(10)-N(2)-Mo(1)	113,3(5)
C(8)-C(9)	1,489(12)	C(8)-N(2)-Mo(1)	107,3(4)
C(8)-H(8A)	0,9700	C(7)-N(2)-Mo(1)	110,3(5)
C(8)-H(8B)	0,9700	N(1)-C(3)-C(4)	112,9(6)
C(9)-H(9A)	0,9700	N(1)-C(3)-H(3A)	109,0
C(9)-H(9B)	0,9700	C(4)-C(3)-H(3A)	109,0
		N(1)-C(3)-H(3B)	109,0
		C(4)-C(3)-H(3B)	109,0

Tabelle 9.14: Weiterführung Tabelle 9.13.

H(3A)-C(3)-H(3B)	107,8	C(2)-C(1)-H(1A)	109,8
N(1)-C(5)-H(5A)	109,5	S(1)-C(1)-H(1A)	109,8
N(1)-C(5)-H(5B)	109,5	C(2)-C(1)-H(1B)	109,8
H(5A)-C(5)-H(5B)	109,5	S(1)-C(1)-H(1B)	109,8
N(1)-C(5)-H(5C)	109,5	H(1A)-C(1)-H(1B)	108,3
H(5A)-C(5)-H(5C)	109,5	N(2)-C(8)-C(9)	115,2(7)
H(5B)-C(5)-H(5C)	109,5	N(2)-C(8)-H(8A)	108,5
C(7)-C(6)-S(3)	111,6(5)	C(9)-C(8)-H(8A)	108,5
C(7)-C(6)-H(6A)	109,3	N(2)-C(8)-H(8B)	108,5
S(3)-C(6)-H(6A)	109,3	C(9)-C(8)-H(8B)	108,5
C(7)-C(6)-H(6B)	109,3	H(8A)-C(8)-H(8B)	107,5
S(3)-C(6)-H(6B)	109,3	C(8)-C(9)-S(4)	110,5(6)
H(6A)-C(6)-H(6B)	108,0	C(8)-C(9)-H(9A)	109,6
N(2)-C(7)-C(6)	110,9(6)	S(4)-C(9)-H(9A)	109,6
N(2)-C(7)-H(7A)	109,5	C(8)-C(9)-H(9B)	109,6
C(6)-C(7)-H(7A)	109,5	S(4)-C(9)-H(9B)	109,6
N(2)-C(7)-H(7B)	109,5	H(9A)-C(9)-H(9B)	108,1
C(6)-C(7)-H(7B)	109,5		
H(7A)-C(7)-H(7B)	108,0		
C(3)-C(4)-S(2)	111,8(5)		
C(3)-C(4)-H(4A)	109,3		
S(2)-C(4)-H(4A)	109,3		
C(3)-C(4)-H(4B)	109,3		
S(2)-C(4)-H(4B)	109,3		
H(4A)-C(4)-H(4B)	107,9		
N(1)-C(2)-C(1)	110,3(6)		
N(1)-C(2)-H(2A)	109,6		
C(1)-C(2)-H(2A)	109,6		
N(1)-C(2)-H(2B)	109,6		
C(1)-C(2)-H(2B)	109,6		
H(2A)-C(2)-H(2B)	108,1		
N(2)-C(10)-H(10A)	109,5		
N(2)-C(10)-H(10B)	109,5		
H(10A)-C(10)-H(10B)	109,5		
N(2)-C(10)-H(10C)	109,5		
H(10A)-C(10)-H(10C)	109,5		
H(10B)-C(10)-H(10C)	109,5		
C(2)-C(1)-S(1)	109,2(6)		

Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [W(SEtN(Me)EtS)₂] 13

Tabelle 9.15: Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von [W(SEtN(Me)EtS)₂] 13.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ S ₄ W
Molmasse	482,38 g/mol
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Gitterkonstanten	a = 7,8311(7) Å, b = 9,6503(8) Å, c = 11,2664(10) Å, α = 82,455(7)°, β = 84,509(7)°, γ = 66,593(6)°
Zellvolumen	773,71(12) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten Z	2
berechnete Dichte	2,071 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	7,986 mm ⁻¹
F(000)	468
gemessener θ-Bereich	1,825 bis 25,999°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
gemessene Reflexe	8871
Symmetrie unabhängige Reflexe	3024
Completeness to Theta = 25,242°	100,0 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,0026(4)
Daten / Restraints / Parameter	3024 / 0 / 155
Goodness of Fit on F²	0,988
R_{int}	0,1026
entgültige R-Werte [I > σ(I)]	R1 = 0,0370, wR2 = 0,0704
R-Werte (alle D_{tate})	R1 = 0,0553, wR2 = 0,0777
Rasterelektronendichte	1,325 und -1,621 e/Å ⁻³

Tabelle 9.16: Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13**.

Atome	x	y	z	U_{eq}
W(1)	790(1)	2238(1)	7380(1)	33(1)
S(1)	1143(3)	1656(3)	9480(2)	48(1)
S(2)	-1029(3)	1103(3)	6841(2)	47(1)
S(3)	-1742(3)	4423(2)	7623(2)	48(1)
S(4)	2074(3)	2414(3)	5409(2)	49(1)
N(2)	2276(8)	3923(7)	7530(6)	37(2)
C(10)	4153(11)	3178(10)	8048(9)	52(2)
N(1)	2943(8)	-334(7)	7502(6)	39(2)
C(8)	3381(13)	3606(11)	5430(8)	54(2)
C(6)	-918(12)	5826(9)	8003(9)	51(2)
C(1)	2706(13)	-285(10)	9690(8)	53(2)
C(2)	2663(13)	-1136(9)	8684(8)	48(2)
C(4)	2485(14)	-1072(10)	6549(9)	56(2)
C(9)	2492(13)	4688(10)	6321(8)	53(2)
C(5)	4901(11)	-520(10)	7321(10)	64(3)
C(7)	1112(12)	5070(10)	8337(8)	47(2)
C(3)	502(14)	-830(10)	6547(10)	59(3)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tabelle 9.17: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **13**.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
W(1)	31(1)	35(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	-14(1)
S(1)	62(1)	55(1)	33(1)	-4(1)	-1(1)	-30(1)
S(2)	46(1)	55(1)	51(1)	-10(1)	-7(1)	-28(1)
S(3)	31(1)	45(1)	65(1)	-7(1)	-3(1)	-10(1)
S(4)	64(1)	54(1)	34(1)	-6(1)	5(1)	-28(1)
N(2)	36(3)	40(3)	36(4)	7(3)	-7(3)	-18(3)
C(10)	34(4)	58(5)	73(6)	-1(5)	-15(4)	-27(4)
N(1)	33(3)	30(3)	46(4)	0(3)	4(3)	-7(3)
C(8)	53(5)	74(6)	36(5)	5(4)	6(4)	-32(5)
C(6)	52(5)	36(4)	53(6)	-6(4)	-10(4)	-4(4)
C(1)	58(5)	64(6)	41(5)	-2(4)	-8(4)	-28(5)
C(2)	58(5)	35(4)	47(5)	6(4)	-10(4)	-15(4)
C(4)	73(6)	35(4)	52(6)	-10(4)	-3(5)	-12(4)
C(9)	61(5)	49(5)	52(6)	19(4)	-6(5)	-32(4)
C(5)	35(4)	51(5)	91(8)	0(5)	12(5)	-7(4)
C(7)	49(5)	51(5)	44(5)	-10(4)	-6(4)	-21(4)
C(3)	79(7)	42(5)	67(7)	-10(4)	-23(5)	-32(5)

Tabelle 9.18: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] mit Standartabweichungen von [W(SEtN(Me)EtS)₂] 13.

W(1)-S(3)	2,276(2)	C(5)-H(5C)	0,9600
W(1)-S(2)	2,275(2)	C(7)-H(7A)	0,9700
W(1)-S(4)	2,362(2)	C(7)-H(7B)	0,9700
W(1)-S(1)	2,375(2)	C(3)-H(3A)	0,9700
W(1)-N(2)	2,375(6)	C(3)-H(3B)	0,9700
W(1)-N(1)	2,377(6)		
S(1)-C(1)	1,784(9)	S(3)-W(1)-S(2)	91,24(8)
S(2)-C(3)	1,827(9)	S(3)-W(1)-S(4)	108,38(8)
S(3)-C(6)	1,825(10)	S(2)-W(1)-S(4)	92,69(8)
S(4)-C(8)	1,822(9)	S(3)-W(1)-S(1)	92,31(9)
N(2)-C(7)	1,479(11)	S(2)-W(1)-S(1)	107,83(8)
N(2)-C(9)	1,490(10)	S(4)-W(1)-S(1)	150,65(9)
N(2)-C(10)	1,494(10)	S(3)-W(1)-N(2)	79,70(16)
C(10)-H(10A)	0,9600	S(2)-W(1)-N(2)	164,68(15)
C(10)-H(10B)	0,9600	S(4)-W(1)-N(2)	78,70(17)
C(10)-H(10C)	0,9600	S(1)-W(1)-N(2)	85,04(16)
N(1)-C(5)	1,468(10)	S(3)-W(1)-N(1)	164,19(15)
N(1)-C(2)	1,493(10)	S(2)-W(1)-N(1)	79,72(17)
N(1)-C(4)	1,505(12)	S(4)-W(1)-N(1)	85,16(16)
C(8)-C(9)	1,466(13)	S(1)-W(1)-N(1)	78,37(18)
C(8)-H(8A)	0,9700	N(2)-W(1)-N(1)	111,8(2)
C(8)-H(8B)	0,9700	C(1)-S(1)-W(1)	105,8(3)
C(6)-C(7)	1,524(12)	C(3)-S(2)-W(1)	107,4(3)
C(6)-H(6A)	0,9700	C(6)-S(3)-W(1)	107,8(3)
C(6)-H(6B)	0,9700	C(8)-S(4)-W(1)	105,5(3)
C(1)-C(2)	1,495(13)	C(7)-N(2)-C(9)	109,7(6)
C(1)-H(1A)	0,9700	C(7)-N(2)-C(10)	106,3(7)
C(1)-H(1B)	0,9700	C(9)-N(2)-C(10)	108,1(6)
C(2)-H(2A)	0,9700	C(7)-N(2)-W(1)	108,6(5)
C(2)-H(2B)	0,9700	C(9)-N(2)-W(1)	109,7(5)
C(4)-C(3)	1,476(14)	C(10)-N(2)-W(1)	114,2(5)
C(4)-H(4A)	0,9700	N(2)-C(10)-H(10A)	109,5
C(4)-H(4B)	0,9700	N(2)-C(10)-H(10B)	109,5
C(9)-H(9A)	0,9700	H(10A)-C(10)-H(10B)	109,5
C(9)-H(9B)	0,9700	N(2)-C(10)-H(10C)	109,5
C(5)-H(5A)	0,9600	H(10A)-C(10)-H(10C)	109,5
C(5)-H(5B)	0,9600	H(10B)-C(10)-H(10C)	109,5

Tabelle 9.19: Weiterführung Tabelle 9.18.

C(5)-N(1)-C(2)	109,6(7)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109,5
C(9)-C(8)-S(4)	109,0(6)	N(1)-C(5)-H(5C)	109,5
C(9)-C(8)-H(8A)	109,9	H(5A)-C(5)-H(5C)	109,5
S(4)-C(8)-H(8A)	109,9	H(5B)-C(5)-H(5C)	109,5
C(9)-C(8)-H(8B)	109,9	N(2)-C(7)-C(6)	112,9(7)
S(4)-C(8)-H(8B)	109,9	N(2)-C(7)-H(7A)	109,0
H(8A)-C(8)-H(8B)	108,3	C(6)-C(7)-H(7A)	109,0
C(7)-C(6)-S(3)	110,7(6)	N(2)-C(7)-H(7B)	109,0
C(7)-C(6)-H(6A)	109,5	C(6)-C(7)-H(7B)	109,0
S(3)-C(6)-H(6A)	109,5	H(7A)-C(7)-H(7B)	107,8
C(7)-C(6)-H(6B)	109,5	C(4)-C(3)-S(2)	111,7(6)
S(3)-C(6)-H(6B)	109,5	C(4)-C(3)-H(3A)	109,3
H(6A)-C(6)-H(6B)	108,1	S(2)-C(3)-H(3A)	109,3
C(2)-C(1)-S(1)	111,4(6)	C(4)-C(3)-H(3B)	109,3
C(2)-C(1)-H(1A)	109,3	S(2)-C(3)-H(3B)	109,3
S(1)-C(1)-H(1A)	109,3	H(3A)-C(3)-H(3B)	107,9
C(2)-C(1)-H(1B)	109,3		
S(1)-C(1)-H(1B)	109,3		
H(1A)-C(1)-H(1B)	108,0		
C(1)-C(2)-N(1)	110,9(7)		
C(1)-C(2)-H(2A)	109,5		
N(1)-C(2)-H(2A)	109,5		
C(1)-C(2)-H(2B)	109,5		
N(1)-C(2)-H(2B)	109,5		
H(2A)-C(2)-H(2B)	108,1		
C(3)-C(4)-N(1)	114,6(8)		
C(3)-C(4)-H(4A)	108,6		
N(1)-C(4)-H(4A)	108,6		
C(3)-C(4)-H(4B)	108,6		
N(1)-C(4)-H(4B)	108,6		
H(4A)-C(4)-H(4B)	107,6		
C(8)-C(9)-N(2)	112,4(7)		
C(8)-C(9)-H(9A)	109,1		
N(2)-C(9)-H(9A)	109,1		
C(8)-C(9)-H(9B)	109,1		
N(2)-C(9)-H(9B)	109,1		
H(9A)-C(9)-H(9B)	107,9		
N(1)-C(5)-H(5A)	109,5		
N(1)-C(5)-H(5B)	109,5		

Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Ti(SEtN(Me)EtS)₂] **14**

Tabelle 9.20: Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von [Ti(SEtN(Me)EtS)₂] **14**.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ S ₄ Ti
Molmasse	346,43 g/mol
Messtemperatur	170(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Gitterkonstanten	a = 7,8731(8) Å, b = 9,6762(9) Å, c = 10,7374(11) Å, α = 81,812(8)°, β = 85,181(8)°, γ = 68,121(7)°
Zellvolumen	750,91(13) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten Z	2
berechnete Dichte	1,532 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1,107 mm ⁻¹
F(000)	364
gemessener θ-Bereich	1,017 bis 25,999°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
gemessene Reflexe	10644
Symmetrie unabhängige Reflexe	2948
Completeness to Theta = 25,242°	100,0 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	
Daten / Restraints / Parameter	2048 / 0 / 154
Goodness of Fit on F²	0,904
R_{int}	0,1350
entgültige R-Werte [I > σ(I)]	R1 = 0,0483, wR2 = 0,0994
R-Werte (alle D_{tate})	R1 = 0,0921, wR2 = 0,1148
Rasterelektronendichte	0955 und -0,666 e/Å ⁻³

Tabelle 9.21: Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($\text{rA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14**.

Atome	x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	8841(1)	2831(1)	7556(1)	21(1)
S(1)	8251(2)	3438(1)	5355(1)	28(1)
S(4)	11599(2)	819(1)	7220(1)	30(1)
S(3)	7482(2)	2723(1)	9609(1)	34(1)
S(2)	11043(2)	3646(1)	8253(1)	29(1)
N(2)	7718(5)	930(4)	7516(3)	24(1)
N(1)	7220(5)	5386(4)	7404(3)	24(1)
C(3)	7801(7)	6032(5)	8394(5)	33(1)
C(4)	9840(7)	5665(5)	8319(5)	33(1)
C(7)	8952(6)	-194(5)	6713(4)	29(1)
C(6)	10900(6)	-748(5)	7099(5)	29(1)
C(2)	7567(6)	6132(5)	6157(4)	28(1)
C(9)	6491(7)	1291(6)	9673(4)	33(1)
C(5)	5230(6)	5712(6)	7584(5)	34(1)
C(8)	7618(6)	165(5)	8815(4)	30(1)
C(1)	7118(7)	5460(5)	5106(4)	29(1)
C(10)	5879(6)	1508(5)	6994(4)	31(1)

U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tabelle 9.22: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Ti}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ **14**.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ti(1)	22(1)	20(1)	21(1)	-1(1)	0(1)	-9(1)
S(1)	36(1)	26(1)	23(1)	-1(1)	0(1)	-12(1)
S(4)	24(1)	25(1)	40(1)	-4(1)	0(1)	-8(1)
S(3)	47(1)	31(1)	25(1)	-4(1)	9(1)	-19(1)
S(2)	30(1)	29(1)	30(1)	-3(1)	-2(1)	-14(1)
N(2)	24(2)	20(2)	28(2)	0(2)	1(2)	-8(2)
N(1)	26(2)	22(2)	23(2)	-3(2)	0(2)	-9(2)
C(3)	47(3)	23(2)	31(3)	-6(2)	1(2)	-16(2)
C(4)	45(3)	27(3)	35(3)	-3(2)	-4(2)	-21(2)
C(7)	32(3)	22(2)	33(3)	-6(2)	-1(2)	-9(2)
C(6)	28(2)	25(2)	33(3)	-8(2)	1(2)	-6(2)
C(2)	32(3)	22(2)	29(2)	4(2)	0(2)	-12(2)
C(9)	35(3)	38(3)	26(2)	4(2)	4(2)	-19(2)
C(5)	28(3)	30(3)	37(3)	0(2)	2(2)	-6(2)
C(8)	33(3)	26(3)	31(3)	5(2)	-1(2)	-15(2)
C(1)	33(3)	26(2)	24(2)	5(2)	-3(2)	-11(2)
C(10)	25(2)	35(3)	33(3)	0(2)	0(2)	-13(2)

Tabelle 9.23: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] mit Standartabweichungen von [Ti(SETN(Me)EtS)₂] **14**.

Ti(1)-N(1)	2,309(4)	C(1)-H(1A)	0,9700
Ti(1)-N(2)	2,325(4)	C(1)-H(1B)	0,9700
Ti(1)-S(4)	2,3565(14)	C(10)-H(10A)	0,9600
Ti(1)-S(2)	2,3649(14)	C(10)-H(10B)	0,9600
Ti(1)-S(3)	2,3738(13)	C(10)-H(10C)	0,9600
Ti(1)-S(1)	2,3938(14)		
S(1)-C(1)	1,813(5)	N(1)-Ti(1)-N(2)	128,01(13)
S(4)-C(6)	1,819(5)	N(1)-Ti(1)-S(4)	149,13(10)
S(3)-C(9)	1,817(5)	N(2)-Ti(1)-S(4)	79,96(10)
S(2)-C(4)	1,835(5)	N(1)-Ti(1)-S(2)	79,68(10)
N(2)-C(10)	1,473(6)	N(2)-Ti(1)-S(2)	149,25(11)
N(2)-C(7)	1,486(5)	S(4)-Ti(1)-S(2)	77,82(5)
N(2)-C(8)	1,493(5)	N(1)-Ti(1)-S(3)	86,14(9)
N(1)-C(5)	1,480(6)	N(2)-Ti(1)-S(3)	78,78(9)
N(1)-C(2)	1,483(5)	S(4)-Ti(1)-S(3)	115,33(6)
N(1)-C(3)	1,488(6)	S(2)-Ti(1)-S(3)	91,84(5)
C(3)-C(4)	1,507(7)	N(1)-Ti(1)-S(1)	78,14(9)
C(3)-H(3A)	0,9700	N(2)-Ti(1)-S(1)	86,39(10)
C(3)-H(3B)	0,9700	S(4)-Ti(1)-S(1)	92,85(5)
C(4)-H(4A)	0,9700	S(2)-Ti(1)-S(1)	115,57(5)
C(4)-H(4B)	0,9700	S(3)-Ti(1)-S(1)	144,79(6)
C(7)-C(6)	1,497(7)	C(1)-S(1)-Ti(1)	105,63(15)
C(7)-H(7A)	0,9700	C(6)-S(4)-Ti(1)	104,64(15)
C(7)-H(7B)	0,9700	C(9)-S(3)-Ti(1)	105,17(16)
C(6)-H(6A)	0,9700	C(4)-S(2)-Ti(1)	104,71(16)
C(6)-H(6B)	0,9700	C(10)-N(2)-C(7)	107,7(3)
C(2)-C(1)	1,507(6)	C(10)-N(2)-C(8)	108,4(3)
C(2)-H(2A)	0,9700	C(7)-N(2)-C(8)	108,8(3)
C(2)-H(2B)	0,9700	C(10)-N(2)-Ti(1)	111,9(3)
C(9)-C(8)	1,501(7)	C(7)-N(2)-Ti(1)	109,7(2)
C(9)-H(9A)	0,9700	C(8)-N(2)-Ti(1)	110,3(3)
C(9)-H(9B)	0,9700	C(5)-N(1)-C(2)	108,8(4)
C(5)-H(5A)	0,9600	C(5)-N(1)-C(3)	108,3(4)
C(5)-H(5B)	0,9600	C(2)-N(1)-C(3)	108,4(3)
C(5)-H(5C)	0,9600	C(5)-N(1)-Ti(1)	110,9(3)
C(8)-H(8A)	0,9700	C(2)-N(1)-Ti(1)	110,8(3)
C(8)-H(8B)	0,9700	C(3)-N(1)-Ti(1)	109,6(3)

Tabelle 9.24: Weiterführung Tabelle 9.23.

N(1)-C(3)-C(4)	111,4(4)	N(1)-C(5)-H(5C)	109,5
N(1)-C(3)-H(3A)	109,3	H(5A)-C(5)-H(5C)	109,5
C(4)-C(3)-H(3A)	109,3	H(5B)-C(5)-H(5C)	109,5
N(1)-C(3)-H(3B)	109,3	N(2)-C(8)-C(9)	110,1(4)
C(4)-C(3)-H(3B)	109,3	N(2)-C(8)-H(8A)	109,6
H(3A)-C(3)-H(3B)	108,0	C(9)-C(8)-H(8A)	109,6
C(3)-C(4)-S(2)	109,8(3)	N(2)-C(8)-H(8B)	109,6
C(3)-C(4)-H(4A)	109,7	C(9)-C(8)-H(8B)	109,6
S(2)-C(4)-H(4A)	109,7	H(8A)-C(8)-H(8B)	108,2
C(3)-C(4)-H(4B)	109,7	C(2)-C(1)-S(1)	109,1(3)
S(2)-C(4)-H(4B)	109,7	C(2)-C(1)-H(1A)	109,9
H(4A)-C(4)-H(4B)	108,2	S(1)-C(1)-H(1A)	109,9
N(2)-C(7)-C(6)	111,7(4)	C(2)-C(1)-H(1B)	109,9
N(2)-C(7)-H(7A)	109,3	S(1)-C(1)-H(1B)	109,9
C(6)-C(7)-H(7A)	109,3	H(1A)-C(1)-H(1B)	108,3
N(2)-C(7)-H(7B)	109,3	N(2)-C(10)-H(10A)	109,5
C(6)-C(7)-H(7B)	109,3	N(2)-C(10)-H(10B)	109,5
H(7A)-C(7)-H(7B)	107,9	H(10A)-C(10)-H(10B)	109,5
C(7)-C(6)-S(4)	110,6(3)	N(2)-C(10)-H(10C)	109,5
C(7)-C(6)-H(6A)	109,5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109,5
S(4)-C(6)-H(6A)	109,5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109,5
C(7)-C(6)-H(6B)	109,5		
S(4)-C(6)-H(6B)	109,5		
H(6A)-C(6)-H(6B)	108,1		
N(1)-C(2)-C(1)	111,1(3)		
N(1)-C(2)-H(2A)	109,4		
C(1)-C(2)-H(2A)	109,4		
N(1)-C(2)-H(2B)	109,4		
C(1)-C(2)-H(2B)	109,4		
H(2A)-C(2)-H(2B)	108,0		
C(8)-C(9)-S(3)	108,1(3)		
C(8)-C(9)-H(9A)	110,1		
S(3)-C(9)-H(9A)	110,1		
C(8)-C(9)-H(9B)	110,1		
S(3)-C(9)-H(9B)	110,1		
H(9A)-C(9)-H(9B)	108,4		
N(1)-C(5)-H(5A)	109,5		
N(1)-C(5)-H(5B)	109,5		
H(5A)-C(5)-H(5B)	109,5		

Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Sn(SEtN(Me)EtS)CCl₂H] 19

Tabelle 9.25: Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von [Sn(SEtN(Me)EtS)CCl₂H] 14.

Summenformel	C ₆ H ₁₂ N S ₂ Cl ₃ Sn
Molmasse	387,33 g/mol
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	P c a 21
Gitterkonstanten	a = 16,8805(7) Å, b = 11,8026(4) Å, c = 12,5545(4) Å, α = 90,0°, β = 90,0°, γ = 90,0°
Zellvolumen	2501,28(16) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten Z	8
berechnete Dichte	2,057 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2,976 mm ⁻¹
F(000)	1504
gemessener θ-Bereich	1,725 bis 29,250°
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23, -16 ≤ k ≤ 16, -14 ≤ l ≤ 17
gemessene Reflexe	68939
Symmetrie unabhängige Reflexe	6476
Completeness to Theta = 25,242°	100,0 %
Absorptionskorrektur	nein
Extinktionskoeffizient	nicht bestimmt
Daten / Restraints / Parameter	6476 / 1 / 235
Goodness of Fit on F²	0,988
R_{int}	0,2376
entgültige R-Werte [I > σ(I)]	R1 = 0,0570, wR2 = 0,1258
R-Werte (alle D_{tate})	R1 = 0,1177, wR2 = 0,1527
Rasterelektronendichte	1,042 und -1,671 e/Å ⁻³

Tabelle 9.26: Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($\text{rA}^2 \times 10^3$) von $[\text{Sn}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})\text{CCl}_2\text{H}]$ **19**.

Atome	x	y	z	U_{eq}
Sn(1)	3076(1)	-174(1)	3051(1)	29(1)
S(1)	2784(3)	-2039(4)	2462(5)	43(1)
S(2)	2620(3)	1442(4)	2091(4)	44(1)
Cl(3)	4365(2)	-200(4)	2192(4)	40(1)
Cl(4)	4146(4)	-1038(6)	5007(5)	63(2)
Cl(5)	4175(3)	1391(5)	4607(5)	52(1)
N(1)	1767(9)	-248(14)	3678(12)	39(3)
C(1)	1755(10)	-2136(15)	2879(19)	44(5)
C(2)	1349(11)	-1028(15)	2941(19)	39(4)
C(3)	1457(13)	932(17)	3600(20)	50(5)
C(4)	1600(11)	1479(17)	2558(19)	47(5)
C(5)	1694(14)	-690(20)	4789(17)	58(6)
C(6)	3579(10)	136(17)	4611(14)	40(4)
Sn(2)	3735(1)	4845(1)	391(1)	29(1)
S(6)	4465(3)	6560(4)	218(4)	42(1)
S(7)	4329(3)	3018(4)	287(5)	45(1)
Cl(8)	3411(3)	4758(5)	-1513(3)	41(1)
Cl(9)	2041(3)	6188(4)	251(5)	46(1)
Cl(10)	1992(3)	3741(5)	500(5)	51(1)
N(2)	4251(7)	4831(12)	2110(10)	30(3)
C(7)	4946(14)	6596(16)	1522(18)	49(5)
C(8)	4482(10)	5978(15)	2389(15)	36(4)
C(9)	4933(11)	4063(15)	2062(17)	43(5)
C(10)	4752(15)	2921(18)	1635(19)	57(6)
C(11)	3684(10)	4419(18)	2924(16)	45(4)
C(12)	2504(9)	4968(16)	845(13)	36(4)

Tabelle 9.27: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von [Sn(SETN(Me)EtS)CCl₂H]
19.

Atome	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Sn(1)	29(1)	33(1)	25(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
S(1)	34(2)	36(2)	57(3)	-12(2)	2(2)	1(2)
S(2)	47(3)	37(2)	49(3)	11(2)	-3(2)	1(2)
Cl(3)	33(2)	53(2)	34(2)	-3(2)	2(2)	0(2)
Cl(4)	69(4)	71(4)	48(3)	15(3)	-14(3)	12(3)
Cl(5)	50(3)	55(3)	51(3)	-16(2)	-1(2)	-15(2)
N(1)	45(9)	39(8)	33(8)	-5(7)	-7(6)	7(7)
C(1)	35(10)	42(10)	56(14)	-2(9)	4(9)	-4(7)
C(2)	37(9)	37(9)	43(11)	-13(9)	0(9)	9(7)
C(3)	40(11)	41(11)	70(16)	-9(11)	15(10)	5(8)
C(4)	37(10)	34(10)	72(16)	12(10)	-8(10)	8(8)
C(5)	56(14)	78(16)	38(12)	-6(11)	2(9)	-22(12)
C(6)	29(8)	57(11)	34(9)	-10(9)	-3(6)	7(8)
Sn(2)	25(1)	37(1)	25(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
S(6)	43(2)	39(2)	42(3)	7(2)	-4(2)	-9(2)
S(7)	50(3)	38(2)	49(3)	-16(3)	-12(3)	11(2)
Cl(8)	36(2)	62(3)	24(2)	-1(2)	-1(2)	-5(2)
Cl(9)	37(2)	48(3)	51(3)	-8(2)	-8(2)	7(2)
Cl(10)	35(2)	55(3)	62(3)	23(3)	-7(2)	-9(2)
N(2)	22(6)	40(7)	26(6)	-8(6)	3(5)	-5(6)
C(7)	62(14)	31(10)	54(13)	-10(9)	-2(11)	-10(9)
C(8)	32(9)	41(10)	36(9)	-9(8)	-8(7)	6(7)
C(9)	41(10)	36(9)	53(12)	-2(8)	-19(9)	11(8)
C(10)	74(16)	48(12)	48(13)	-13(10)	-18(11)	15(11)
C(11)	32(8)	68(12)	33(10)	3(9)	3(9)	-7(8)
C(12)	14(6)	56(12)	36(9)	15(8)	5(6)	0(7)

Tabelle 9.28: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] mit Standartabweichungen von [Sn(SEtN(Me)EtS)CCl₂H] **19**.

Sn(1)-C(6)	2,167(17)	N(2)-C(11)	1,48(2)
Sn(1)-N(1)	2,347(16)	C(7)-C(8)	1,53(3)
Sn(1)-S(1)	2,374(5)	C(7)-H(7A)	0,9700
Sn(1)-S(2)	2,383(5)	C(7)-H(7B)	0,9700
Sn(1)-Cl(3)	2,430(4)	C(8)-H(8A)	0,9700
S(1)-C(1)	1,816(18)	C(8)-H(8B)	0,9700
S(2)-C(4)	1,82(2)	C(9)-C(10)	1,48(3)
Cl(4)-C(6)	1,755(19)	C(9)-H(9A)	0,9700
Cl(5)-C(6)	1,79(2)	C(9)-H(9B)	0,9700
N(1)-C(2)	1,48(2)	C(10)-H(10A)	0,9700
N(1)-C(3)	1,49(3)	C(10)-H(10B)	0,9700
N(1)-C(5)	1,49(3)	C(11)-H(11A)	0,9600
C(1)-C(2)	1,48(2)	C(11)-H(11B)	0,9600
C(1)-H(1A)	0,9700	C(11)-H(11C)	0,9600
C(1)-H(1B)	0,9700	C(12)-H(12)	0,9800
C(2)-H(2A)	0,9700		
C(2)-H(2B)	0,9700	C(6)-Sn(1)-N(1)	94,1(6)
C(3)-C(4)	1,48(3)	C(6)-Sn(1)-S(1)	121,3(5)
C(3)-H(3A)	0,9700	N(1)-Sn(1)-S(1)	82,8(4)
C(3)-H(3B)	0,9700	C(6)-Sn(1)-S(2)	116,6(5)
C(4)-H(4A)	0,9700	N(1)-Sn(1)-S(2)	84,0(4)
C(4)-H(4B)	0,9700	S(1)-Sn(1)-S(2)	121,2(2)
C(5)-H(5A)	0,9600	C(6)-Sn(1)-Cl(3)	93,0(5)
C(5)-H(5B)	0,9600	N(1)-Sn(1)-Cl(3)	172,7(4)
C(5)-H(5C)	0,9600	S(1)-Sn(1)-Cl(3)	92,07(17)
C(6)-H(6)	0,9800	S(2)-Sn(1)-Cl(3)	94,30(18)
Sn(2)-C(12)	2,159(15)	C(1)-S(1)-Sn(1)	99,6(6)
Sn(2)-N(2)	2,327(13)	C(4)-S(2)-Sn(1)	99,3(6)
Sn(2)-S(6)	2,380(5)	C(2)-N(1)-C(3)	111,9(15)
Sn(2)-S(7)	2,381(5)	C(2)-N(1)-C(5)	109,1(17)
Sn(2)-Cl(8)	2,454(5)	C(3)-N(1)-C(5)	110,7(17)
S(6)-C(7)	1,83(2)	C(2)-N(1)-Sn(1)	105,1(11)
S(7)-C(10)	1,84(2)	C(3)-N(1)-Sn(1)	105,9(11)
Cl(9)-C(12)	1,800(18)	C(5)-N(1)-Sn(1)	113,9(12)
Cl(10)-C(12)	1,742(19)	C(2)-C(1)-S(1)	113,8(13)
N(2)-C(8)	1,45(2)	C(2)-C(1)-H(1A)	108,8
N(2)-C(9)	1,47(2)	S(1)-C(1)-H(1A)	108,8

Tabelle 9.29: Weiterführung Tabelle 9.28.

C(2)-C(1)-H(1B)	108,8	N(2)-Sn(2)-Cl(8)	170,5(3)
S(1)-C(1)-H(1B)	108,8	S(6)-Sn(2)-Cl(8)	93,57(18)
H(1A)-C(1)-H(1B)	107,7	S(7)-Sn(2)-Cl(8)	90,15(19)
C(1)-C(2)-N(1)	111,2(15)	C(7)-S(6)-Sn(2)	99,7(6)
C(1)-C(2)-H(2A)	109,4	C(10)-S(7)-Sn(2)	99,7(7)
N(1)-C(2)-H(2A)	109,4	C(8)-N(2)-C(9)	112,0(13)
C(1)-C(2)-H(2B)	109,4	C(8)-N(2)-C(11)	108,3(14)
N(1)-C(2)-H(2B)	109,4	C(9)-N(2)-C(11)	109,4(15)
H(2A)-C(2)-H(2B)	108,0	C(8)-N(2)-Sn(2)	108,6(10)
C(4)-C(3)-N(1)	113,9(17)	C(9)-N(2)-Sn(2)	105,1(10)
C(4)-C(3)-H(3A)	108,8	C(11)-N(2)-Sn(2)	113,6(10)
N(1)-C(3)-H(3A)	108,8	C(8)-C(7)-S(6)	113,6(14)
C(4)-C(3)-H(3B)	108,8	C(8)-C(7)-H(7A)	108,9
N(1)-C(3)-H(3B)	108,8	S(6)-C(7)-H(7A)	108,9
H(3A)-C(3)-H(3B)	107,7	C(8)-C(7)-H(7B)	108,9
C(3)-C(4)-S(2)	115,4(14)	S(6)-C(7)-H(7B)	108,9
C(3)-C(4)-H(4A)	108,4	H(7A)-C(7)-H(7B)	107,7
S(2)-C(4)-H(4A)	108,4	N(2)-C(8)-C(7)	114,3(15)
C(3)-C(4)-H(4B)	108,4	N(2)-C(8)-H(8A)	108,7
S(2)-C(4)-H(4B)	108,4	C(7)-C(8)-H(8A)	108,7
H(4A)-C(4)-H(4B)	107,5	N(2)-C(8)-H(8B)	108,7
N(1)-C(5)-H(5A)	109,5	C(7)-C(8)-H(8B)	108,7
N(1)-C(5)-H(5B)	109,5	H(8A)-C(8)-H(8B)	107,6
H(5A)-C(5)-H(5B)	109,5	N(2)-C(9)-C(10)	114,4(16)
N(1)-C(5)-H(5C)	109,5	N(2)-C(9)-H(9A)	108,7
H(5A)-C(5)-H(5C)	109,5	C(10)-C(9)-H(9A)	108,7
H(5B)-C(5)-H(5C)	109,5	N(2)-C(9)-H(9B)	108,7
Cl(4)-C(6)-Cl(5)	110,4(9)	C(10)-C(9)-H(9B)	108,7
Cl(4)-C(6)-Sn(1)	109,6(9)	H(9A)-C(9)-H(9B)	107,6
Cl(5)-C(6)-Sn(1)	111,0(10)	C(9)-C(10)-S(7)	110,9(15)
Cl(4)-C(6)-H(6)	108,6	C(9)-C(10)-H(10A)	109,5
Cl(5)-C(6)-H(6)	108,6	S(7)-C(10)-H(10A)	109,5
Sn(1)-C(6)-H(6)	108,6	C(9)-C(10)-H(10B)	109,5
C(12)-Sn(2)-N(2)	96,6(5)	S(7)-C(10)-H(10B)	109,5
C(12)-Sn(2)-S(6)	117,7(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108,1
N(2)-Sn(2)-S(6)	84,1(4)	N(2)-C(11)-H(11A)	109,5
C(12)-Sn(2)-S(7)	118,7(5)	N(2)-C(11)-H(11B)	109,5
N(2)-Sn(2)-S(7)	83,5(4)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109,5
S(6)-Sn(2)-S(7)	123,19(18)	N(2)-C(11)-H(11C)	109,5
C(12)-Sn(2)-Cl(8)	92,6(5)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109,5

Tabelle 9.30: Weiterführung Tabelle 9.28.

H(11B)-C(11)-H(11C)	109,5
Cl(10)-C(12)-Cl(9)	110,2(9)
Cl(10)-C(12)-Sn(2)	110,9(9)
Cl(9)-C(12)-Sn(2)	111,3(8)
Cl(10)-C(12)-H(12)	108,1
Cl(9)-C(12)-H(12)	108,1
Sn(2)-C(12)-H(12)	108,1

Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der 2D Materialien im Zeitraum von 1972 bis 2019, verdeutlicht durch die steigende Anzahl der Publikationen pro Jahr. Hervorgehoben sind die Meilensteine in der Historie der 2D Materialien (<i>webofknowledge.com</i> , Suchbegriff: „2D materials“ und „layered transition metal dichalcogenides“; abgerufen am 24.10.2019)	1
1.2	Vergleich von 2D Materialien: a) Graphen, b) Phosphen ^[43] und c) TMDCs ^[44,45]	3
1.3	Anwendungsgebiete von 2D Materialien.	4
1.4	Darstellung der verzerrt oktaedrischen 1T' Struktur.	4
1.5	Polytyp der anisotropischen 2D Materialien mit geringerer Kristallsymmetrie am Beispiel von MX (M= Gruppe IV Metall, X=Chalkogenid) (Raumgruppe <i>Pnma</i>) ^[74-78] und vier Formeleinheiten pro EZ.	5
1.6	Schematische Darstellung der Polytypstrukturen von Übergangsmetall-dichalcogeniden MX ₂ : 1T' (verzerrt oktaedrische Koordination, vier X-M-X Einheiten pro Elementarzelle (EZ)), ^[85] 1T (oktaedrische Koordination, eine X-M-X Einheit pro EZ), ^[86] 2H (trigonal prismatische Koordination, zwei X-M-X Einheiten pro EZ, Honigwaben-Struktur) ^[87] und 3R (trigonal prismatische Koordination, drei X-M-X Einheiten pro EZ, zentrierte Honigwaben-Struktur). ^[45]	6
1.7	Schematische Darstellung der „Bottom-up“- und „Top-down“-Methode zur Herstellung von 2D Materialien.	8
1.8	Darstellung der bekanntesten Routen für die Herstellung von 2D Materialien.	9
2.1	Darstellung des stetigen Anstiegs der Anzahl von Publikationen die seit 1987 das Konzept eines Single-Source Präkursors beinhalten. (<i>webofknowledge.com</i> , Suchbegriff „single-source precursor“, abgerufen am 08.10.2019)	13
2.2	Schematische Darstellung der chemischen Gasphasenabscheidung.	14
2.3	Vergleich von Sauerstoff und Schwefel und deren Trends im PSE. ^[167,168]	15
2.4	Vergleich der Metall-Sauerstoff- und Metall-Schwefel-Bindungslängen von Metallthiolat/-thiophenolaten und Metallalkoholaten/-phenolaten. ^[a] Suche über ConQuest (CCDC Datenbank), Zugriffsdatum 10.01.2020.	16
2.5	Vergleich der Metall-Sauerstoff- und Metall-Schwefel-Bindungslängen Metalloxiden und Metallsulfiden. ^[a] Suche der M-O und M-S Bindungslängen über ConQuest (CCDC Datenbank), Zugriffsdatum 10.01.2020, ^[b] Suche von Metalloxiden und -sulfiden (nur Verbindungen der Atome M-O oder M-S in Suche berücksichtigt) über ICSD (Datenbank für anorganische Kristallstrukturen), Zugriffsdatum 12.02.2020).	17
2.6	Ligandensystem der Heteroarylalkenole. ^[196]	19
2.7	Weich-hart-weich XNX-Donor-Ligandensystem.	20

2.8	Einfluss der Koordination des Liganden auf die Reaktivität und Stabilität des gebildeten Komplexes, a) mit der Koordination nur eines Liganden besitzt der Komplex eine reaktive Seite, die z.B. für katalytische Anwendungen genutzt werden kann, b) die <i>Spiroverbindung</i> ist mit der Koordination zweier tridentaten Liganden gegen Oxidation / Reduktion abgeschirmt. . . .	20
2.9	Publizierte Verbindungen mit dem XNX-Ligandensystem a) $\text{ReO}(\text{SN}(\text{Ph})\text{S})(\text{SPh})$ ^[217] , b) $\text{Hal-M}(\text{SCH}_2\text{CH})_2\text{X}$ ^[222] , c) $[\text{TcO}(\text{SN}(\text{R})\text{S})(\text{SNX}_2)]$ (R=Me, Pr, Bn, $\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$) ^[215] und d) links: $\text{Bis-}\eta^3(2,2'-(\text{methylazadiyl})\text{-bis}-(\text{ethan-1-thiolat}))$ Molybdän(IV), $[\text{Mo}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ und rechts: $\text{Bis-}\eta^3(2,2'-(\text{methylazadiyl})\text{-bis}-(\text{ethan-1-thiolat}))$ Wolfram(IV), $[\text{W}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$. ^[125]	21
3.1	Schematische Darstellung der Zwischenziele (Liganden-Design, Präkursor-Entwicklung, Charakterisierung bis hin zur Zersetzung zum Material) der Arbeit.	24
4.1	Reaktionsübersicht des XNX-Ligandensystems (X=S, Se). a) Synthese des Liganden $(\text{HSEt})_2\text{NMe}$ I-a , b) Variation des sterischen Anspruchs am verbrückenden Amin, c) Synthese des Selenolderivats mit möglicher Metallkomplexierung.	27
4.2	Schematische Ligandensynthese a) des $\text{XN}(\text{R})\text{X}$ -Donor-Ligandensystems mit X = Chalkogenol -SH, -SeH und R = -methyl, <i>tert</i> -butyl und -phenyl (I-a , I-b , I-c , II-a) und b) Darstellung der dimeren Ringstrukturen (I-rA , II-rA , I-rB , I-rC).	29
4.3	a) ^1H -NMR Spektrum (RT, 300MHz, CDCl_3) von den dimeren Ringstrukturen II-rA (Einsatz: Darstellung der Molekülstruktur (zick-zack Kronenform)) und b) des I-rA , sowie zum Vergleich das c) ^1H -NMR Spektrum des monomeren offenkettigen Liganden I-a . Die ^1H -NMR Spektren der Verbindungen I-rB und I-rC sind im Anhang (Abbildung 9.2) aufgeführt.	30
4.4	Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{SeEt})_2\text{NMe}$ II-rA . a) Zick-zack Anordnung des Liganden mit eingezeichneten Se-N-Se Ebenen, b) Abstände der Selenat-Atome und Amin-Stickstoffe zueinander. (Dreieck = Drehspiegelachse).	32
4.5	Darstellung der Alkalimetallderivate (I-a-Li , I-a-Na , I-a-K) des Liganden $(\text{HSEt})_2\text{NMe}$ I-a	33
4.6	Vergleich der ^1H -NMR Spektren (RT, 300 MHz, D_2O und Methanol <i>d</i> -4) der Alkalimetallderivat Liganden (I-a-Li , I-a-Na , I-a-K).	34
4.7	Thermogravimetrische Zersetzung von $(\text{LiSEt})_2\text{NMe}$ I-a-Li bis 800° unter Stickstoffatmosphäre.	35
4.8	Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der thermischen Zersetzung von I-a-Li und I-a-Na zu a) Li_2S und b) Na_2S mit den entsprechenden Referenzen (PDF#23-0639, Li_2S und PDF#23-0441, Na_2S).	35
4.9	Darstellung der Metalkomplexe $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{SEtN}(\text{Me})\text{EtS})_2]$ (mit $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Sn}$ 11 , Mo 12 , W 13 , Ti 14 , Zr 15 und Hf 16) ausgehend von dem Liganden $(\text{HSEt})_2\text{NMe}$ I-a	36

4.10	Umsetzung des $W(NMe_2)_6$ mit dem Liganden $(HSEt)_2NMe$ I-a a) $W(NMe_2)_6$ in Toluol gelöst, b) Zugabe der ersten Tropfen I-a , c) Zugabe von weiteren Tropfen I-a , d) Zugabe der gesamten Menge von I-a , e) fertige Umsetzung von $W(NMe_2)_6$ mit I-a und e) die gebildeten Kristalle $[W(SEtN(Me)EtS)_2]$	37
4.11	Strukturvergleich von $[Mo(SEtN(Me)EtS)_2]$ 12 (a-d), $[W(SEtN(Me)EtS)_2]$ 13 (e-h), $[Ti(SEtN(Me)EtS)_2]$ 14 (i-l) und $[Sn(SEtN(Me)EtS)_2]$ 11 (m-p).	38
4.12	a) Darstellung der chemisch äquivalenten Kohlenstoffe in den Komplexen 12 , 13 , 14 , 15 und 16 , b) Darstellung der fünfgliedrigen endo- und exo-Ringanordnung der koordinierenden Liganden an ein Übergangsmetallzentrum und die endo (rot) und exo (grün) ständigen Protonen in der Komplexklasse $[M^{VI}(SEtN(Me)EtS)_2]$	41
4.13	Darstellung der Koordinationsradien ^[175] der M^{IV} -Komplexe $[M^{IV}(SEtN(Me)EtS)_2]$ mit $M = Ti, Zr, Hf, Mo, W, Sn$	43
4.14	Schematische Darstellung des idealen Koordinationsoktaeder der Komplexklasse $[M^{IV}(SEtN(Me)EtS)_2]$	44
4.15	Vergleich der Pulverdiffraktogramme der M^{IV} -Komplexe $[M^{IV}(SEtN(Me)EtS)_2]$ a) Vergleich des gemessenen XRPD von 12 mit dem kalkulierten Diffraktogramm von 13 aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse, b) Vergleich der gemessenen XRPD von 15 und 16 mit dem kalkulierten Diffraktogramm von 14 aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse.	45
4.16	TG-DSC Messung von a) $[Mo(SEtN(Me)EtS)_2]$ 12 und c) $[W(SEtN(Me)EtS)_2]$ 13 und den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der jeweiligen TG-DSC Rückstände b) und d).	47
4.17	TG-DSC Messung von a) $[Sn(SEtN(Me)EtS)_2]$ 11 bis 800 °C, N_2 , b) $[Ti(SEtN(Me)EtS)_2]$ 14 bis 450 °C, N_2 , c) $[Sn(SEtN(Me)EtS)_2]$ 11 bis 800 °C, N_2 und d) pulverdiffraktometrischen Untersuchung des Produktes der TG-DSC Zersetzung bis 600 °C.	48
4.18	a) Optische Veränderung von $[Sn(SEtN(Me)EtS)_2]$ 11 während der thermischen Behandlung unter atmosphärischen Bedingungen; b) XRPD Diffraktogramm der Zersetzung bei 500 °C unter atmosphärischen Bedingungen, SnS_2 ; c) TG-DSC Messung des SnS_2 -Rückstandes unter atmosphärischen Bedingungen (blaue TG-Kurve) und Stickstoffatmosphäre (rote TG-Kurve), d) XRPD Diffraktogramm des TG-DSC Rückstandes, Sn_2S_3	49
4.19	a) Thermische Zersetzung und optische Veränderung von $[Sn(SEtN(Me)EtS)]$ 17 unter atmosphärischen Bedingungen auf der Heizplatte bei 500°C, b) XRPD des bei 500 °C erhaltene schwarz-graue Produkt der thermischen Zersetzung von $[Sn(SEtN(Me)EtS)]$ 17 mit entsprechender SnS Referenz (PDF # 75-0925).	51
4.20	a) Thermische Zersetzung und optische Veränderung von $[Pb(SEtN(Me)EtS)]$ 18 unter atmosphärischen Bedingungen auf der Heizplatte bei 500°C, b) XRPD des bei 500 °C erhaltene schwarze Produkt der thermischen Zersetzung von $[Pb(SEtN(Me)EtS)]$ 18 mit entsprechender PbS Referenz (PDF # 77-0244), c) TG-DTA Messungen von $[Pb(SEtN(Me)EtS)]$ 18 unter N_2 bis 500°C und d) XRPD des Rückstandes der TG-DSC Messung.	52

4.21	Darstellung der Koordinationpolyeder, Stapelfolge der Schichtlagen und (Temperatur-) Stabilitätsvergleich der drei Zinnsulfid Phasen SnS, Sn ₂ S ₃ und SnS ₂	53
4.22	REM Aufnahmen der CVD Abscheidung von WS ₂ auf verschiedenen Substrate (a) FTO, b) Silizium, c) AlOx) bei verschiedenen Abscheidungszeiten.	55
4.23	Analytik der Kühlfalle des CVD Prozesses von 13 a) ¹ H-NMR (300 MHz, RT, CDCl ₃) der dimeren Ringstruktur des Liganden I-rA , b) Vergleich der ¹ H-NMR Spektren (300 MHz, RT, CDCl ₃) des Rückstandes aus der Kühlfalle nach dem CVD Prozess mit 13 und c) zwei denkbare Ringstrukturen des Liganden.	56
4.24	a) REM Untersuchungen der durch CVD Abscheidung erhaltenen WS ₂ -Schicht auf Silizium bei 600 °C, b) Röntgenkristallographische Untersuchung der WS ₂ -Schichten mit Vorzugsrichtung (002).	56
4.25	AFM Messung der mittels CVD abgeschiedenen WS ₂ Schichten auf einem Siliziumsubstrat. a) Substratüberblick (10 x 10 μm ²), b) geschichtete dreieckige WS ₂ -Plättchen (Strukturhöhe bis 60 nm), c) WS ₂ Strukturen ab 45 nm (vertikal orientierte WS ₂ -Plättchen) und d) Linienprofil der dreieckigen WS ₂ -Plättchen.	57
4.26	TEM Aufnahme eines kristallinen WS ₂ -Plättchen; Bildeinsatz: Fourier Transformation des abgebildeten WS ₂ -Plättchen).	58
4.27	REM Analyse der CVD Abscheidung von WS ₂ auf Kohlenstofffasern (CFs) in unterschiedlichen Vergrößerungen.	59
4.28	REM Analyse der CVD Abscheidung von TiS ₂ auf verschiedenen Substrate (a) Silizium, b) FTO jeweils eine dicker abgeschiedene Schicht), c) dünne Schicht auf Silizium abgeschieden, d) und e) Abscheidung auf dem Substrathalter deutlich sichtbar.	60
4.29	XPS Spektren der CVD Zersetzung von [Ti(SETN(Me)EtS) ₂] 14 . a) Übersichtsspektrum, b) hochaufgelöstes S 2p Spektrum, c) hochaufgelöstes C 1s Spektrum und d) hochaufgelöstes Ti 2p Spektrum.	61
4.30	Darstellung möglicher Zersetzungsfragmente des Komplexes 14 auf der Substratoberfläche.	62
4.31	Synthese a) der M ^{II} -Komplexe der allgemeinen Formel [M ^{II} (SETN(Me)EtS)] mit M=Ge 10 , Sn 17 , Pb 18 und b) der oxidativen Addition von Chloroform an die Sn ^{II} -Verbindung unter Bildung eines Sn ^{IV} -Komplexes 19	64
4.32	Erwartete Molekülstruktur von 10 , 17 und 18 mit der allgemeinen Formel [M ^{II} (SETN(Me)EtS)] (M ^{II} =Ge, Sn, Pb).	67
4.33	Gezielte oxidative Addition von Iod an [Sn(SETN(Me)EtS)] 17 in Toluol.	68
4.34	Vergleich der chemischen Verschiebung der ¹¹⁹ Sn-NMR Spektren von a) [Sn ^{II} (SETN(Me)EtS)] 17 in DMSO-d ₆ , b) [Sn ^{IV} (SETN(Me)EtS)ClCHCl ₂] 19 in CDCl ₃ und c) [Sn ^{IV} (SETN(Me)EtS) ₂] 11 in CDCl ₃ , sowie d) der Einfluss der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Zinnzentrums auf die chemische Verschiebung.	68
4.35	Koordinationspolyeder von [Sn(SETN(Me)EtS)CHCl ₂ Cl] 19	69
4.36	REM Untersuchungen der mikrowellenunterstützten Zersetzung des Präkursors [Sn(SETN(Me)EtS) ₂] 11 in NMP bei 200 W.	72

4.37	XPS Spektren der mikrowellenunterstützten Synthese der SnS ₂ Partikel. a) Übersichtsspektrum, b) hochaufgelöstes S 2p Spektrum, c) hochaufgelöstes C 1s Spektrum und d) hochaufgelöstes Sn 3d Spektrum.	73
5.1	Übersichtsschema der durchgeführten Synthesen. a) und d) Ligandensynthese mit Variation des sterischen Anspruchs am verbrückenden Amin (I-a, I-b, I-c), b) Herstellung der Alkalimetallderivate des Ligandensystems (HSEt) ₂ NMe (I-a-Li , I-a-Na , I-a-K), c) Synthese des Diselenolligandenderivats (HSeEt) ₂ NMe und mögliche Komplexbildung mit einem Metall in der Oxidationsstufe +IV, e) Komplexreaktion von zwei Liganden I-a mit vierwertigen Metallvorstufen (5-9) und g) zweiwertigen Metallvorstufen (1) zum vierwertigen Metallkomplex (11-16), h) die Reaktion eines Liganden I-a mit einer zweiwertigen Metallvorstufe (1-3) zum zweiwertigen Metallkomplex (10 , 17 und 18), sowie i) die oxidative Addition von Chloroform an das Sn-Zentrum.	75
5.2	Schematische Darstellung der in dieser Dissertation bearbeiteten Elemente: Liganden-Design, Präkursor-Entwicklung, Charakterisierung und Zersetzung zum 2D Material.	76
6.1	Darstellung der möglichen weiterführenden Arbeiten, basierend auf den Bausteinen des Liganden-Design und der Präkursor-Entwicklung.	80
6.2	a) Unbeschichtete und b) WS ₂ beschichtete Kohlenstofffasern als Elektrode für die Anwendung in einer Lithium-Luft Batterie a) und b) vor dem Einbau in die Batteriezelle c) und d) nach der Entladung der Batteriezelle.	81
6.3	Entladungskurve WS ₂ beschichteter Kohlenstofffasern.	82
7.1	Schematischer Aufbau einer CVD-Anlage.	100
9.1	Protonenspektren (300 MHz, RT, CDCl ₃ , DMSO-d ₆) von den Komplexen 10 , 17 und 18 (die mit * gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel).	i
9.2	Protonenspektren (300 MHz, RT, CDCl ₃) von a) I-rA ((SEt) ₂ NMe) ₂ , b) I-rB ((SEt) ₂ N ^t Bu) ₂ und I-rC ((SEt) ₂ NPh) ₂	ii
9.3	Protonenspektren (300 MHz, RT, CDCl ₃) von a) [Ti(SEtN(Me)EtS) ₂] 14 , b) [Zr(SEtN(Me)EtS) ₂] 15 , c) [Hf(SEtN(Me)EtS) ₂] 16	iii
9.4	Protonenspektren (300 MHz, RT, CDCl ₃) von a) [Mo(SEtN(Me)EtS) ₂] 12 und b) [W(SEtN(Me)EtS) ₂] 13 (mit * gekennzeichnetes Signal ist eine Lösungsmittelverunreinigung).	iv

Tabellenverzeichnis

4.1	Ausgewählte Zellparameter von II-rA	31
4.2	Vergleich von ausgewählten Zellparametern der Komplexe 11 , 12 , 13 und 14	39
4.3	Vergleich von Koordinationsradien (KR) ^[168] und ausgewählten Bindungswinkeln und -längen der Komplexe 11 , 12 , 13 und 14	40
4.4	Lösungsmittelabhängigkeit der ¹ H- und ¹³ C-NMR-Signallage und -aufspaltung, sowie die ¹¹⁹ Sn- und ²⁰⁷ Pb-Verschiebungen der Komplexe 17 und 18 (mit *) gekennzeichnete Resonanz sind dem Produkt der oxidativen Addition von 17 in Chloroform zu zuordnen).	66
4.5	Ausgewählte Zellparameter von 19	70
4.6	Parameter der mikrowellenunterstützten Zersetzung des Single-Source Präkursors [Sn(SETN(Me)EtS) ₂] 11	71
7.1	Kommerziell erworbene und verwendete Chemikalien	84
7.2	Verwendete Parameter der CVD Zersetzung von [W(SETN(Me)EtS) ₂] 13 und [Ti(SETN(Me)EtS) ₂] 14	100
9.1	Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von [((SeEtN(Me)EtSe) ₂)] II-rA	v
9.2	Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($rA^2 \times 10^3$) von [((SeEtN(Me)EtSe) ₂)] II-rA	vi
9.3	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von [((SeEtN(Me)EtSe) ₂)] II-rA	vi
9.4	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standartabweichungen von [((SeEtN(Me)EtSe) ₂)] II-rA	vii
9.5	Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von [Sn(SETN(Me)EtS) ₂] II-rA	viii
9.6	Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($rA^2 \times 10^3$) von [Sn(SETN(Me)EtS) ₂] 11	ix
9.7	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von [Sn(SETN(Me)EtS) ₂] 11	ix
9.8	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standartabweichungen von [Sn(SETN(Me)EtS) ₂] 11	x
9.9	Weiterführung Tabelle 9.8.	xi
9.10	Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von [Mo(SETN(Me)EtS) ₂] 12	xii
9.11	Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($rA^2 \times 10^3$) von [Mo(SETN(Me)EtS) ₂] 12	xiii
9.12	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von [Mo(SETN(Me)EtS) ₂] 12	xiii
9.13	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standartabweichungen von [Mo(SETN(Me)EtS) ₂] 12	xiv
9.14	Weiterführung Tabelle 9.13.	xv

9.15	Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von $[W(SETN(Me)EtS)_2]$ 13	xvi
9.16	Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($rA^2 \times 10^3$) von $[W(SETN(Me)EtS)_2]$ 13	xvii
9.17	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[W(SETN(Me)EtS)_2]$ 13	xviii
9.18	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standartabweichungen von $[W(SETN(Me)EtS)_2]$ 13	xviii
9.19	Weiterführung Tabelle 9.18.	xix
9.20	Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von $[Ti(SETN(Me)EtS)_2]$ 14	xx
9.21	Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($rA^2 \times 10^3$) von $[Ti(SETN(Me)EtS)_2]$ 14	xxi
9.22	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[Ti(SETN(Me)EtS)_2]$ 14	xxi
9.23	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standartabweichungen von $[Ti(SETN(Me)EtS)_2]$ 14	xxii
9.24	Weiterführung Tabelle 9.23.	xxiii
9.25	Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Röntgenstrukturanalyse von $[Sn(SETN(Me)EtS)CCl_2H]$ 14	xxiv
9.26	Atomkoordinaten ($x \cdot 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter ($rA^2 \times 10^3$) von $[Sn(SETN(Me)EtS)CCl_2H]$ 19	xxv
9.27	Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $[Sn(SETN(Me)EtS)CCl_2H]$ 19	xxvi
9.28	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] mit Standartabweichungen von $[Sn(SETN(Me)EtS)CCl_2H]$ 19	xxvii
9.29	Weiterführung Tabelle 9.28.	xxviii
9.30	Weiterführung Tabelle 9.28.	xxix

10 Appendix

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor dem Ausschuss des Promotionsverfahrens nicht vornehm werde. Die Bestimmung der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Dr. (h.c.) Sanjay Mathur entstanden.

Veronika Brune

Köln, 27. April 2020

Curriculum Vitae

Veronika Brune

Universität zu Köln
Institut für Anorganische Chemie
Greinstraße 6, 50939 Köln

veronika.brune@uni-koeln.de



April 2020

PhD in Anorganischer Chemie (Dr. rer nat.)

Disserattion: „*Molekularer Zugang zu 2D Materialien - Synthese und Charakterisierung neuer Metallchalkogenid Single-Source Präkursoren sowie deren anwendungsorientierte Zersetzung zum Material*“ unter der Leitung von Herrn Prof Mathur, Universität zu Köln

2015-2020

Promotion an der Universität zu Köln im Arbeitskreis von Herrn Mathur

2015-2019

Wissenschaftliche Hilfskraft / Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Anorganischen Chemie; Tätigkeiten in der Lehre

2006-2014

Diplom im Fach Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof Mathur an der Universität zu Köln

Publikationen und Konferenzpräsentationen

Publikation

Veronika Brune, Corinna Hegemann and Sanjay Mathur, Molecular Routes to Two-Dimensional Metal Dichalcogenides MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), *Inorganic Chemistry*, **2019**, 58, 9922-9934.

Konferenzpräsentationen

- | | |
|----------------|--|
| Oktober 2019 | NanoTage, RWTH Aachen, Deutschland.
Vortrag: ‚Molecular Routes to 2D Materials‘ |
| November 2018 | Material Research Society (MRS) Fall Meeting and Exhibit, Boston Massachusetts, USA.
Poster: ‚An efficient approach to atomic-scaled 2D chalcogenide based materials from a new class of single-source precursors‘
Vortrag: ‚Sustainable approach towards WS_2 and MoS_2 films via single-source precursors for lithium-oxygen batteries and photochemical water-splitting‘ |
| September 2018 | NanoTage, Universität zu Köln, Deutschland.
Vortrag: ‚Efficient approach to 2D materials from a new class of single-source Precursors‘ |
| Juli 2017 | NanoTage, Karlsruhe, Deutschland.
Vortrag: ‚Synthesis of novel single-source precursors for MoS_2 and WS_2 - a new approach to well-established materials‘ |
| August 2016 | Advanced Materials Challenges for Health and Alternative Energy Solutions (AMAES V) in Zusammenarbeit mit NANOmed Cologne Summerschool, Köln, Deutschland.
Poster: ‚Synthesis of WS_2 nanofibers for application in lithium ion batteries by electrospinning of a novel single-source precursor‘ |
| Juli 2017 | Advanced Materials Challenges for Health and Alternative Energy Solutions (AMAES VI) in Zusammenarbeit mit NANOmed Cologne II Summerschool, Köln, Deutschland.
Poster: ‚ WS_2 loaded sulfur based electrospun fiber networks for enhanced lithium ion batteries‘ |

organisierte Events und Workshops

- | | |
|----------------|--|
| Mai 2019 | ITN Enhance Project bestehend aus einem Workshop <i>„From Molecular Engineering to Advanced Materials“</i> und einem internationalen Symposium <i>„Energy Harvesting Materials & Devices“</i> , Universität zu Köln, Deutschland. |
| September 2018 | Doktorandensymposium NanoTage, Universität zu Köln, Deutschland. |
| August 2016 | Advanced Materials Challenges for Health and Alternative Energy Solutions (AMAES V) in Zusammenarbeit mit NANOMed Cologne Summerschool, Universität zu Köln, Deutschland. |

